

Umsetzung
von Alkylen-triphenyl-phosphoranen
mit α -Halogen-aminen

von

Jürgen Popp
aus Burgk^unstadt

1967

Umsetzung
von Alkylen-triphenyl-phosphoranen
mit α -Halogen-aminen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Jürgen Popp
aus Burgkunstadt

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und ihre Förderung durch wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1965 bis Dezember 1966 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533917_0008

Inhaltsverzeichnis

	<u>Einleitung</u>	1
1.	<u>Reaktionsfähigkeit von Alkylen-triphenyl-phosphoranen</u>	3
1.1.	Die intermolekulare Umylidierung	4
1.2.	Reaktionen mit Halogenverbindungen	
1.2.1.	Umsetzung mit Alkylhalogeniden	5
1.2.2.	Umsetzung mit Säurechloriden	7
1.2.3.	Umsetzung mit Chlorameisensäureester	9
1.2.4.	Umsetzung mit α -Bromketonen	9
1.2.5.	Umsetzung mit α -Bromessigsäureestern	10
1.2.6.	Umsetzung mit Dimethylformamidchlorid	11
1.3.	Reaktionen mit der CN-Doppelbindung	12
2.	<u>Darstellung und Reaktionen von α-Halogen-aminen</u>	14
2.1.	Darstellung von α -Halogen-aminen	15
2.2.	Reaktionen von α -Halogen-aminen	20
3.	<u>Eigene Arbeiten: Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α-Halogen-aminen</u>	23
3.1.	Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlormethyl-dimethylamin	23
3.1.1.	Allgemeiner Reaktionsablauf	23
3.1.2.	Methoden zur Darstellung substituierter Allyl-N,N-dimethylamine	25

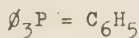
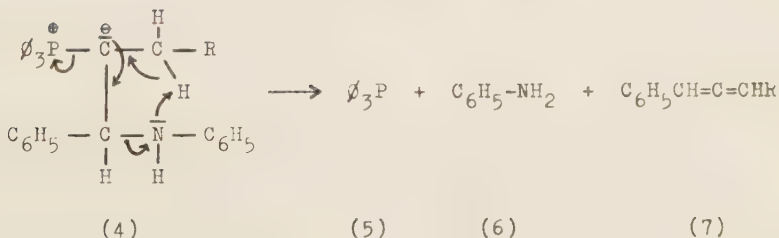
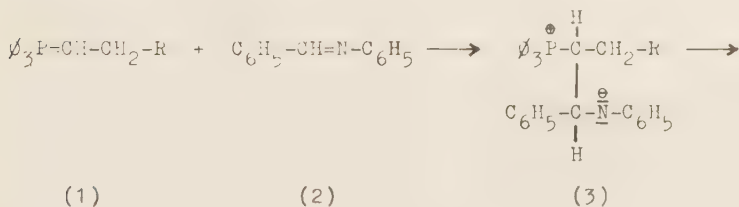
3.1.3.	Substituierte Allyl-N,N-dimethylamine durch Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlormethyl-dimethylamin	27
3.1.4.	NMR-Spektren	29
3.2.	Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin	34
3.2.1.	Umsetzung von Methylen-triphenyl-phosphoran mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin	34
3.2.2.	Umsetzung von Benzyliden-triphenyl-phosphoran mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin	36
3.2.2.1.	Molverhältnis 2 : 1	36
3.2.2.2.	Molverhältnis 1 : 1	46
3.2.3.	Zum Mechanismus der Zerfallsreaktion	52
3.2.4.	Umsetzung von (2-Alkyl)-äthylen-triphenyl- phosphoran mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin	58
4.	<u>Allgemeines zur Arbeitsmethodik</u>	68
4.1.	Darstellung der Phosphoniumsalze	68
4.2.	Darstellung der Alkylen-triphenyl-phosphorane	69
4.2.1.	Natriumamid-Methode	69
4.2.2.	Natriumhydrid-Methode	70
4.3.	Darstellung der α -Halogen-amine	70
4.3.1.	α -Chlormethyl-dimethylamin	70
4.3.2.	α -Chlorbenzyl-dimethylamin	71
4.4.	Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Halogen-aminen	71

4.4.1.	Synthese substituierter Allyl-N,N-dimethyl- amine	72
4.4.2.	Synthese substituierter Allene	73
5.	<u>Beschreibung der Versuche</u>	74
	<u>Literaturverzeichnis</u>	93
	<u>Zusammenfassung</u>	98

Einleitung

Alkylen-triphenyl-phosphorane (1) mit zum P-Atom β -ständigem H-Atom reagieren mit Benzalanilin (2) unter Bildung von Triphenylphosphin (5), Anilin (6) und substituiertem Allen (7)¹⁾.

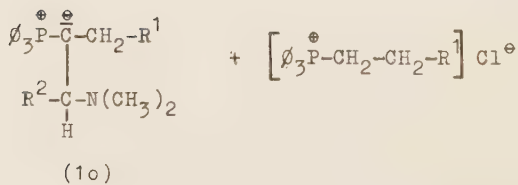
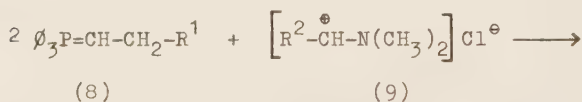
Für diese Reaktion wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Aus dem Betain (3) bildet sich durch Protonenwanderung das Ylid (4), das durch intramolekulare Eliminierung des β -ständigen

digen H-Atoms einem HOFMANN-Abbau unterliegt.

Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion wurden analoge Ylide mit der Struktur (10) durch Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen (8) mit α -Halogen-aminen (9) dargestellt:



Es zeigt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der nach dieser Methode dargestellten Ylide (10) in hohem Maße von den Substituenten R^1 und R^2 abhängig ist.

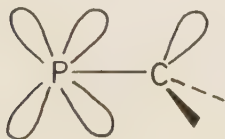
Aufgrund dieser unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der Ylide (10) wurde eine neue Methode zur Darstellung von substituierten Allyl-dimethylaminen und zur Synthese von substituierten Allenen gefunden.

1. Reaktionsfähigkeit von Alkylen-triphenyl-phosphoranen

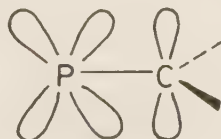
Alkylen-triphenyl-phosphorane haben in der präparativen organischen Chemie große Bedeutung erlangt, da sie mit den verschiedensten funktionellen Gruppen reagieren²⁾. Aufgrund der Möglichkeit der Dezettaufweitung am P-Atom lassen sich Alkylen-triphenyl-phosphorane durch die Ylenformel und die Ylidformel beschreiben.



Für die Hybridisierung am zum P-Atom benachbarten C-Atom bestehen zwei Möglichkeiten. Liegt sp^2 -Hybridisierung vor, dann befindet sich das freie Elektronenpaar in einem 2p-Orbital. Bei der sp^3 -Hybridisierung besetzt das Elektronenpaar ein sp^3 -Hybrid-Orbital.



sp^3 -Hybridisierung



sp^2 -Hybridisierung

Welche Art von Hybridisierung vorliegt, läßt sich nicht eindeutig entscheiden.

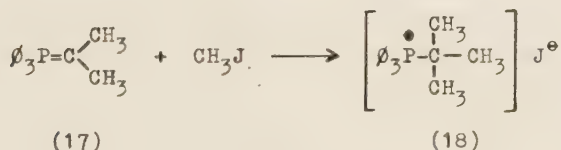
Die Lage dieses Gleichgewichts wird durch die Reste R^1 und R^2 bestimmt. Ist die Basizität von (13) und (16) bzw. der Säurecharakter von (14) und (15) verschieden, so wird sich das Gleichgewicht immer in die Richtung der Bildung des am schwächsten basischen Alkylen-triphenyl-phosphorans und des am wenigsten sauren Phosponiumsalzes verschieben.

Diese Reaktion wird als Umylidierung bezeichnet³⁾ und ist für die Umsetzung von Yliden mit Halogenverbindungen von Wichtigkeit.

1.2. Reaktionen mit Halogenverbindungen

1.2.1. Umsetzung mit Alkylenhalogeniden

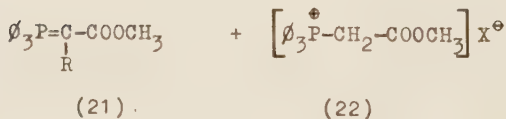
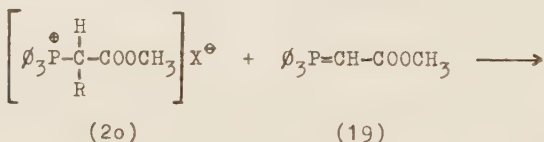
G. W i t t i g und M. R i e b e r⁴⁾ zeigten, daß Methylen-triphenyl-phosphoran mit Methyljodid unter Bildung von Tetraäthyl-phosponiumjodid reagiert. Bei der Umsetzung von Isopropylen-triphenyl-phosphoran (17) mit Methyljodid erhält man t-Butyl-triphenyl-phosponiumjodid (18)⁵⁾.



Setzt man Methoxycarbonyl-methylen-triphenyl-phosphoran (19) mit Alkylhalogeniden um, so bildet sich zunächst das Phosphoniumsalz (20).

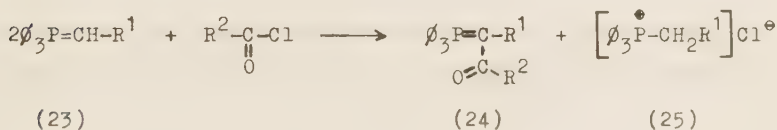


Ist R ein Ligand mit -I -Effekt, so ist die Abspaltung des α -ständigen Protons erleichtert und das Salz reagiert als starke Säure mit einem zweiten Molekül Ylid (19) unter Umylidierung. Man erhält ein substituiertes Methoxycarbonyl-methylen-triphenyl-phosphoran (21) und das Phosphoniumsalz (22)⁶⁾.



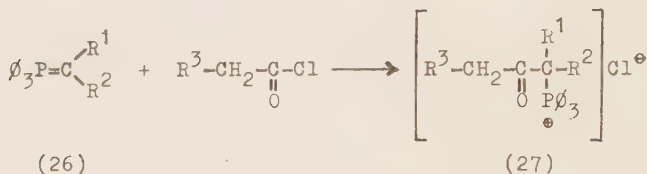
1.2.2. Umsetzung mit Säurechloriden^{7,8)}

Die Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen (23) mit Säurechloriden verläuft analog der Reaktion mit Alkylhalogeniden. Primär entsteht ein Phosphoniumsalz, dessen α -ständiges Wasserstoffatom durch den -I -Effekt der benachbarten Carbonylgruppe stark sauer reagiert. Mit einem zweiten Molekül Ylid erhält man unter Umylidierung ein acyliertes Alkylen-triphenyl-phosphoran (24) und das Phosphoniumsalz (25).

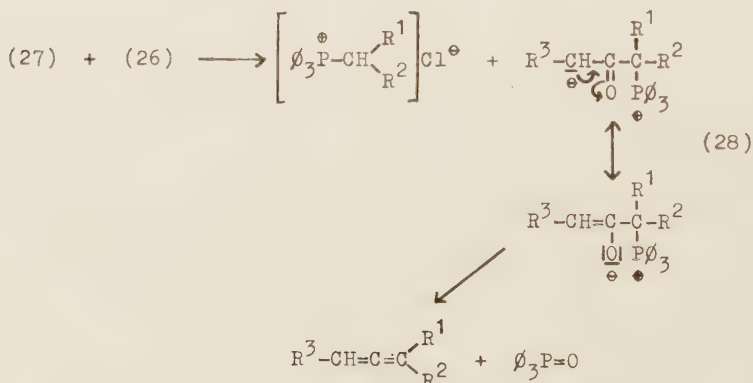


Die so gebildeten Acyl-alkylen-triphenyl-phosphorane liefern bei der Hydrolyse Ketone und Triphenylphosphinoxid^{7,9)}. Die Umsetzung mit Aldehyden (WITTIG-Reaktion) führt zu α,β -ungesättigten Ketonen^{7,9)}. Durch thermische Zersetzung der Acyl-alkylen-triphenyl-phosphorane (24) erhält man unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid Acetylenverbindungen^{10,11)}.

Aus Säurechloriden und Alkylen-triphenyl-phosphoranen (26), die kein α -ständiges H-Atom mehr enthalten, entstehen primär Phosphoniumsalze (27).

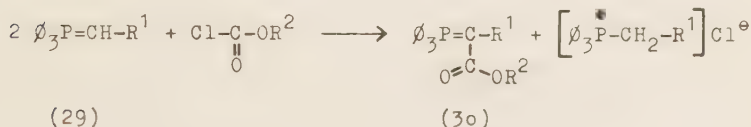


Ein weiteres Molekül Ylid (26) eliminiert aus (27) ein Proton in δ -Stellung zum P-Atom. Das entstehende Betain (28) spaltet sofort Triphenylphosphinoxid ab unter Bildung substituierter Allene¹²⁾.



1.2.3. Umsetzung mit Chlorameisensäureester¹³⁾

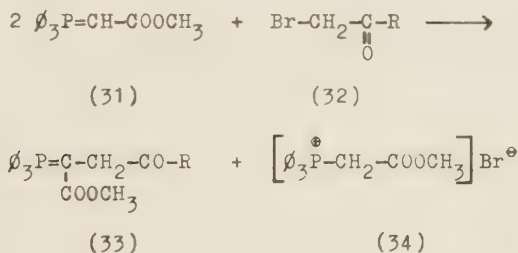
Die Reaktion von Alkylen-triphenyl-phosphoranen (29) mit Chlorameisensäureestern verläuft unter Umylidierung.



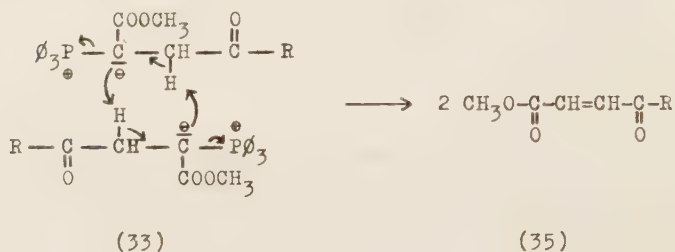
Es entstehen dabei Alkoxy-carbonyl-alkylen-triphenyl-phosphorane (30), die bei der Hydrolyse Carbonsäureester ergeben. Durch WITTIG-Reaktion werden α -verzweigte α,β -ungesättigte Carbonsäureester gebildet.

1.2.4. Umsetzung mit α -Bromketonen

Bei der Reaktion von Methoxycarbonylmethylen-triphenyl-phosphoran (31) mit α -Bromketonen (32) im Molverhältnis 2 : 1 erhält man das Ylid (33) und das Phosphoniumsalz (34).

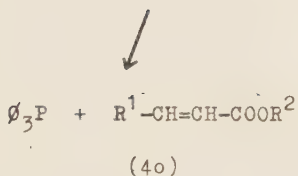
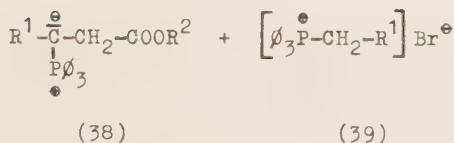
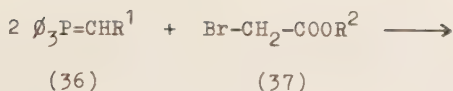


Das zum P-Atom β -ständige H-Atom im Ylid (33) wird durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert und das Ylid (33) zerfällt. Zwei Moleküle (33) liefern unter gegenseitiger β -Eliminierung Triphenylphosphin und ein β -Acylacrylsäureester (35)¹⁴).



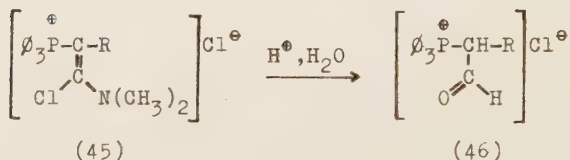
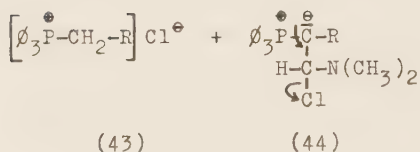
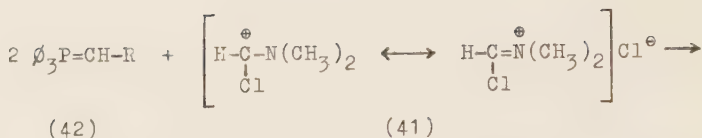
1.2.5. Umsetzung mit α -Bromessigsäureestern

Diese Reaktion verläuft analog der vorher beschriebenen Umsetzung. Aus dem Alkylen-triphenyl-phosphoran (36) und dem α -Bromessigsäureester (37) erhält man das Ylid (38) und das Phosphoniumsalz (39). Das Ylid (38) ist instabil und zerfällt unter β -Eliminierung in Triphenylphosphin und einen α, β -ungesättigten Ester (40)¹⁵).



1.2.6. Umsetzung mit Dimethylformamidchlorid¹⁶⁾

Bei den bisher beschriebenen Reaktionen erfolgte der nucleophile Angriff des Alkylen-triphenyl-phosphorans an einer polarisierten C-Halogen-Bindung. Das Dimethylformamidchlorid (41) liegt dagegen als mesomeriestabilisiertes Carbenium-Immonium-Salz vor¹⁷⁾. Es reagiert mit zwei Molekülen Alkylen-triphenyl-phosphoran (42) unter Umylidierung zum Phosphoniumsalz (43) und dem Ylid (44). Die Verbindung (44) isomerisiert zum Enamin-phosphoniumsalz (45), das mit verdünnter Säure das Phosphoniumsalz (46) ergibt.



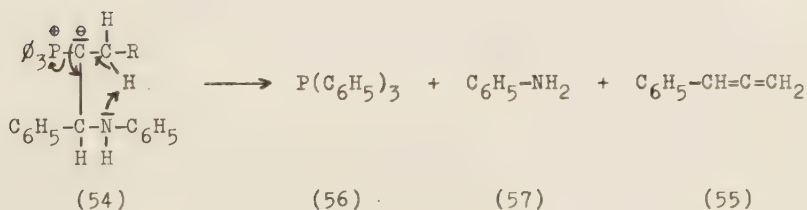
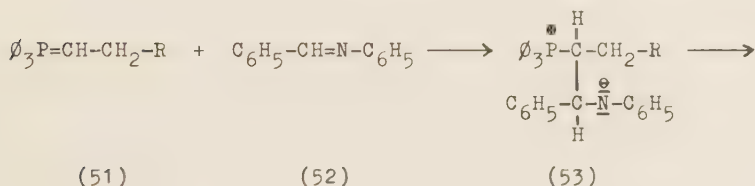
1.3. Reaktion mit der CN-Doppelbindung¹⁾

In Analogie zur CO-Doppelbindung lassen sich Alkylen-tri-phenyl-phosphorane auch mit der CN-Doppelbindung umsetzen. Es wurden dabei zwei Reaktionsmöglichkeiten beobachtet:

- a) Ylide (47), die in β -Stellung zum P-Atom kein H-Atom tragen, liefern bei der Umsetzung mit Schiffischen Basen (48) analog der WITTIG-Reaktion Olefine (49) und Triphenylphosphin-phenylimin (50).



b) Ylide (51), die in β -Stellung zum P-Atom eine CH_2 -Gruppe tragen, ergeben bei der Reaktion mit Benzylidenanilin (52) das Betain (53). Es zerfällt bei höherer Temperatur in das substituierte Allen (55), Triphenylphosphin (56) und Anilin (57).



Das Betain (53) geht durch Protonenwanderung in das Ylid (54) über, das durch intramolekulare β -Eliminierung zerfällt.

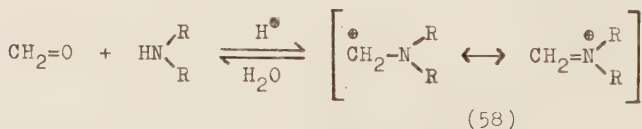
Die hohen Zersetzungstemperaturen (150 bis 200°C) der Betaine (53) führen zu einer teilweisen Umlagerung der gebildeten Allene (55) in die isomeren Acetylderivate.

Alkylen-triphenyl-phosphorane besitzen hohe nucleophile Reaktivität. Sie sollten daher auch leicht mit α -Halogen-aminen, die als Carboniumsalze vorliegen, reagieren.

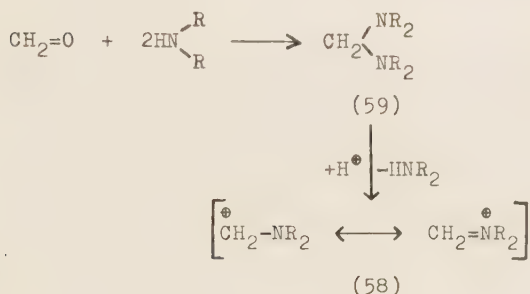
Bevor diese Umsetzung beschrieben wird, soll kurz auf die Stoffklasse der α -Halogen-amine eingegangen werden.

2. Darstellung und Reaktionen von α -Halogen-aminen

Bei der Kondensation von CH-aciden Verbindungen mit Formaldehyd und Ammoniak oder Aminen erhält man die sog. Mannich-Basen (MANNICH-Reaktion). Nähere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus ergaben, daß intermediär ein Carbenium-Immonium-Ion (58) entsteht, das als reaktives Agens wirkt. Es entsteht durch Reaktion des Formaldehyds mit dem Amin unter dem Einfluß von Protonen¹⁸⁾.



Dagegen vermuten G.B. B u t l e r¹⁹⁾ und E.C. W a g n e r²⁰⁾, daß intermediär N,N-Acetale (59) entstehen, die unter dem Einfluß von Protonen in Immoniumsalze (58) übergehen.



In neuerer Zeit sind einfache Immoniumsalze in reiner Form dargestellt worden. Im Interesse einer vereinfachten Nomenklatur spricht man von α -halogenierten Aminen, obwohl aufgrund ihres chemischen und physikalischen Verhaltens die Formulierung als resonanzstabilisierte Carbenium-Immonium-Salze richtiger ist.

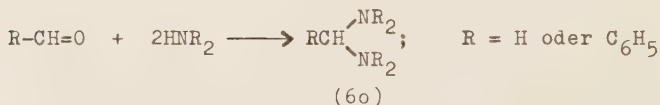
2.1. Darstellung von α -Halogen-aminen

Angaben über die Darstellung von α -Halogen-aminen finden sich in der Literatur bis 1955 selten^{21,22)}. Es handelt sich um äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, die nur unter Schutzgas gehandhabt werden können. Die Hydrolyse führt

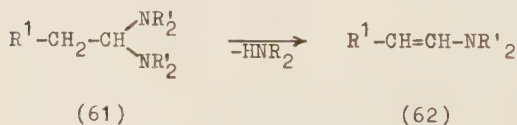
zum entsprechenden Aldehyd, Halogenwasserstoff und dem Amin.

Einfache Immoniumsalze lassen sich in reiner Form durch Spaltung von O,N-Acetalen bzw. N,N-Acetalen oder durch Anlagerung von Säuren an Enamine darstellen.

N,N-Acetale (60), die entsprechend ihrem reaktiven Verhalten und in Analogie zu den Acetalen und Mercaptalen als Aminale bezeichnet werden²³⁾, erhält man bei der Reaktion sekundärer Amine mit Aldehyden vom Typ des Benzaldehyds oder des Formaldehyds.

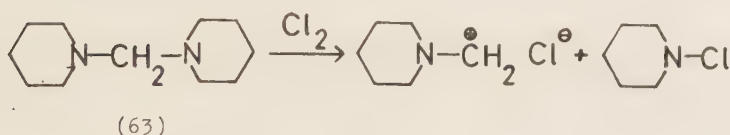


Aminale (61), die in β -Stellung noch ein H-Atom besitzen, spalten bei der Destillation ein Molekül Amin ab und gehen in Enamine (62) über²⁴⁾.

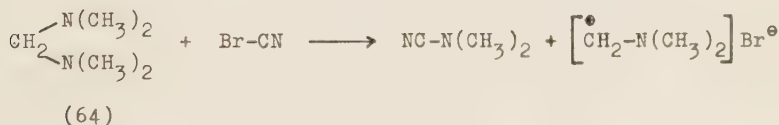


Zur Darstellung von α -Halogen-aminen geht man im allgemeinen von O,N-Acetalen bzw. von N,N-Acetalen aus, die unter der Einwirkung von Kationen einen positiv geladenen Amino-methyl-Rest abspalten. Im einzelnen bestehen folgende Möglichkeiten.

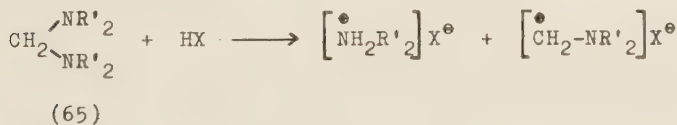
- a) Spaltung von Dipiperidino-methan (63) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (Chlorolyse)²⁵⁾.



- b) Einwirkung von Bromcyan auf Bis-dimethylamino-methan(64)²⁶⁾.



- c) Spaltung von Bis-dialkylamino-methan (65) mit Halogenwasserstoff in Dimethylformamid²⁷⁾.



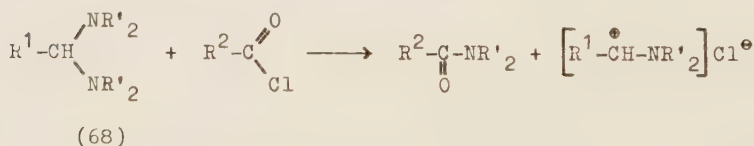
d) Spaltung von α -Dialkylamino-äthern (66) mit Halogenwasserstoff^{28,29)}.



e) Anlagerung von Halogenwasserstoff an die bei der thermischen Spaltung von Aminen entstehenden Enamine (67)³⁰⁾.

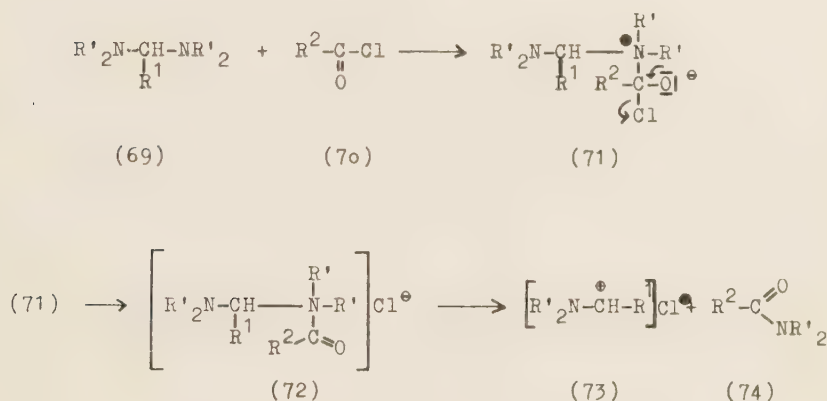


f) Umsetzung von Aminen (68) oder α -Dialkylamino-äthern mit Carbonsäurehalogeniden in indifferenten Lösungsmitteln³¹⁾.

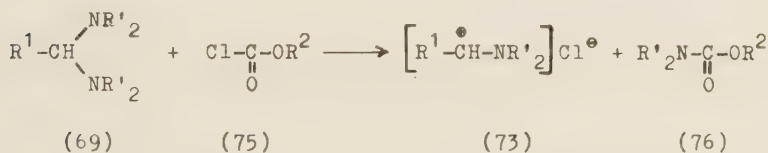


Die zuletzt beschriebene Methode ist allgemein anwendbar und liefert sehr reine Produkte. Die Ausgangsverbindungen sind leicht zugänglich und die Spaltung verläuft nahezu quantitativ. Diese Reaktion führt auf einfachstem Wege zu α -Halogen-aminen

und an diesem Beispiel soll auf den Mechanismus der Spaltung von Aminen (69) eingegangen werden. Als erster Schritt erfolgt der Angriff des freien Elektronenpaares des N-Atoms an der CO-Doppelbindung des Säurechlorids (70). Das entstehende Addukt (71) ist instabil und lagert sich in die Verbindung (72) um. Diese zerfällt in das α -Halogen-amin (73) und ein Säureamid (74).



Nach dem gleichen Schema verläuft auch die Spaltung von Aminen (69) mit Chlorameisensäureester (75). Hier entsteht neben dem Halogen-amin (73) das Urethan (76).



2.2. Reaktionen von α -Halogen-aminen

α -Halogen-amine sind aufgrund ihres chemischen Verhaltens als Carbenium-Immonium-Salze (77) zu formulieren³²⁾.



(77)

Es handelt sich um salzartige, in unpolaren Lösungsmitteln nicht lösliche Verbindungen. Dieser salzartige Charakter ist zu verstehen, wenn man eine Mesomerie zwischen der Carbenium- und Immonium-Struktur annimmt. Im Einklang damit stehen die chemischen Umsetzungen mit nucleophilen Reaktionspartnern, die am positiv geladenen C-Atom angreifen.

a) Die Umsetzung von α -Halogen-aminen (78) mit wasserfreier Blausäure liefert Dialkylamino-acetonitril-hydrochlorid(79).

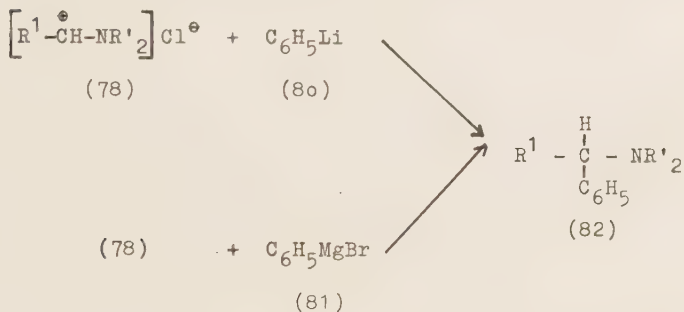


(78)

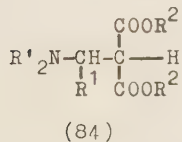
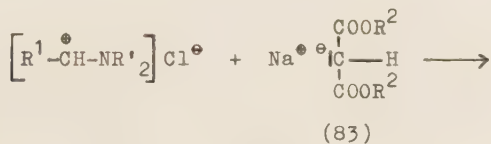
(79)

b) α -Halogen-amine (78) reagieren mit Phenyllithium (80) oder mit Phenylmagnesiumbromid (81) unter Aminomethylierung

zum N,N-Dialkyl-benzylamin (82)²⁵⁾.



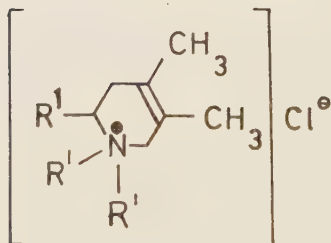
c) In ähnlicher Weise lassen sich aus den Natriumsalzen von Monoalkyl- oder-arylmalonestern (83) die Aminomethyl-malonsäureester (84) gewinnen³³⁾.



d) In der Immoniumstruktur der α -Halogen-amine ist die C=N-Doppelbindung durch die positive Ladung des N-Atoms in hohem Maße polarisiert. Sie sollte damit zu Additionsreaktionen befähigt sein, ähnlich den durch negative Gruppen aktivierten CC-Doppelbindungen. So reagieren sie mit 2,3-Dimethylbutadien (85) nach Art einer DIELS-ALDER-Reaktion unter Bildung von quartären Δ^3 -Piperidiniumsalzen (86)³⁴).



(85)



(86)

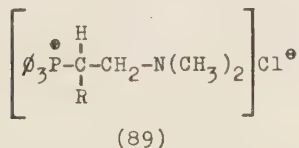
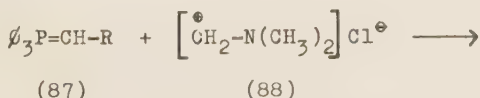
3. Eigene Arbeiten: Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Halogen-aminen

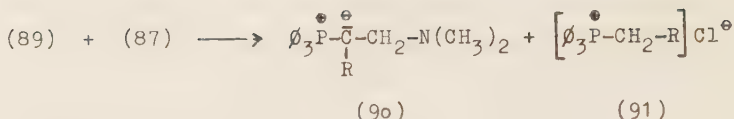
Wie die vorstehende Übersicht zeigt (2.2.), reagieren α -Halogen-amine leicht mit nucleophilen Reagentien. In der vorliegenden Arbeit wurde die Umsetzung mit Alkylen-triphenyl-phosphoranen untersucht. Bei Änderung der Substituenten im Alkylen-triphenyl-phosphoran bzw. im α -Halogen-amin wurden verschiedene Reaktionsmöglichkeiten gefunden.

3.1. Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlor-methyl-dimethylamin

3.1.1. Allgemeiner Reaktionsablauf

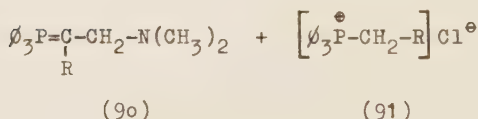
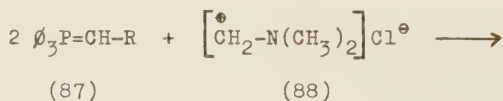
Setzt man Alkylen-triphenyl-phosphorane (87) mit α -Chlor-methyl-dimethylamin (88) in abs. Tetrahydrofuran um, so erhält man primär ein Phosphoniumsalz (89). Die Reaktion läßt sich als Aminoalkylierung des Ylids beschreiben.





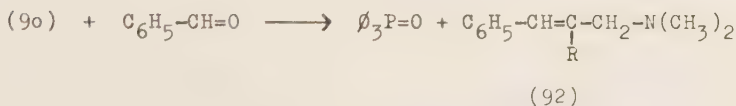
Das Phosponiumsals (89) reagiert unter Umylidierung mit einem zweiten Molekül Ylid (87) zum Dimethylaminomethylalkylen-triphenyl-phosphoran (90) und dem Phosponiumsals (91).

Insgesamt ergibt sich als Bruttoreaktion:



Diese Umsetzung entspricht den beschriebenen Umsetzungen von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit organischen Halogenverbindungen (1.2.).

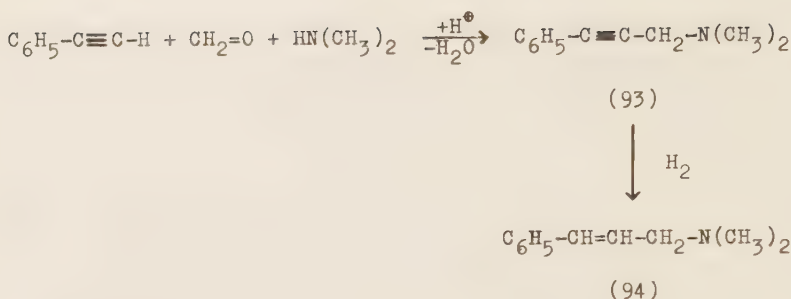
Zum Nachweis der Ylide (90) wurden sie durch Umsetzung mit Benzaldehyd (WITTIG-Reaktion) in entsprechend substituierte Allyl-N,N-dimethylamine (92) überführt.



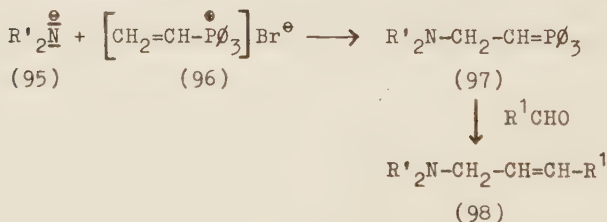
3.1.2. Methoden zur Darstellung substituierter Allyl-N,N-dimethylamine

In der Literatur sind viele Methoden zur Synthese substituierter Allyl-N,N-dimethylamine beschrieben. Vielfach sind jedoch die Ausgangsprodukte schwer zugänglich; außerdem entstehen bei den einzelnen Reaktionen oft schwer zu trennende Substanzgemische.

- a) Cinnamyl-N,N-dimethylamin erhält man beim Vermischen von Cinnamylbromid mit Dimethylamin in Benzol³⁵⁾.
- b) Durch MANNICH-Reaktion von Phenylacetylen mit Formaldehyd und Dimethylamin erhält man 1-Phenyl-3-dimethylaminpropin (93), das durch partielle katalytische Reduktion in Cinnamyl-N,N-dimethylamin (94) überführt wird³⁶⁾.



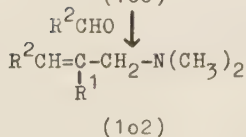
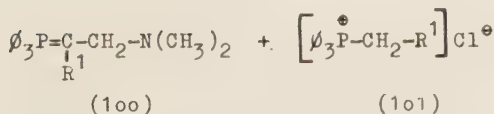
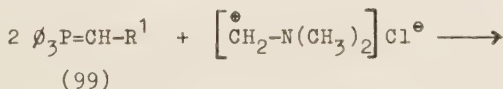
- c) Die Verwendung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen bei der LEUCKART-Reaktion führt zu substituierten Allyl-dimethylaminen³⁷⁾.
- d) Formaldehyd addiert sich bei Gegenwart von Eisessig an Doppelbindungen unter Bildung von α,β -ungesättigten primären Alkoholen (PRINS-Reaktion)³⁸⁾. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dimethylamin erhält man α,β -ungesättigte tertiäre Amine^{39,40)}.
- e) Eine neue Methode zur Darstellung substituierter Allyl-N,N-dimethylamine verläuft nach folgender Reaktion:



Das Anion (95) erhält man bei der Reaktion von sekundären Aminen mit Natriumhydrid oder Natriumalkoholat. Es reagiert mit Vinyl-triphenyl-phosphoniumbromid (96) zum Ylid (97), das sich durch WITTIG-Reaktion in das entsprechende tertiäre Amin (98) überführen läßt⁴¹⁾.

3.1.3. Substituierte Allyl-N,N-dimethylamine durch Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlormethyl-dimethylamin

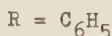
Die in dieser Arbeit beschriebene Methode zur Darstellung substituerter Allyl-N,N-dimethylamine ist allgemein anwendbar. Die entsprechend substituierten Alkylen-triphenyl-phosphorane (99) sind leicht zugänglich und werden durch Reaktion mit α -Chlormethyl-dimethylamin in einem Reaktionsschritt in das aminomethylierte Ylid (100) überführt. Durch Umsetzung mit Carbonylverbindungen (WITTIG-Reaktion) erhält man daraus die substituierten Allyl-N,N-dimethylamine (102).



Das bei der Reaktion entstehende Phosphoniumsalz (101) lässt sich für weitere Umsetzungen erneut verwenden. Tabelle 1 gibt Übersicht über die nach dieser Reaktion dargestellten substituierten Allyl-N,N-dimethylamine.

Tabelle 1: 2,3-substituierte Allyl-N,N-dimethylamine durch Reaktion von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlormethyl-dimethylamin und anschließender WITTIG-Reaktion mit Benzaldehyd.

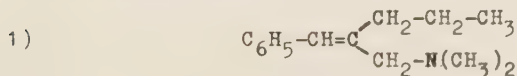
Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausbeute
$\emptyset_3\text{P}=\text{CH}_2$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	43%
$\emptyset_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	34%
$\emptyset_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	53%
$\emptyset_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	41%
$\emptyset_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R} \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	49%
$\emptyset_3\text{P}=\text{CH}-\text{R}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	44%



Die so gewonnen substituierten Allyl-N,N-dimethylamine lassen sich durch fraktionierte Destillation oder durch präparative Gaschromatographie analysenrein erhalten. In einigen Fällen wurden zu ihrer Charakterisierung die quartären Salze dargestellt. Die Strukturaufklärung der beschriebenen Verbindungen wurde aufgrund der NMR-Spektren vorgenommen (vergl. Abschnitt 3.1.4.), da die IR-Spektren wenig charakteristische Absorptionsbanden enthalten.

3.1.4. NMR-Spektren der dargestellten substituierten Allyl-N,N-dimethylamine

Die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Spektren stimmen in allen Fällen mit der angenommenen Struktur überein. Sie zeigen außerdem, daß bei der WITTIG-Reaktion ein cis-trans-Isomerengemisch entsteht. Das Verhältnis cis-Verbindung zu trans-Verbindung wurde nicht bestimmt.

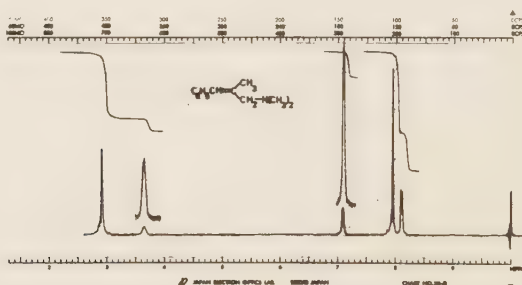


2-Propyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Das NMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff zeigt ein Triplet (J=6Hz) bei 9,05 τ (CH₃-CH₂-CH₂-), ein nicht vollständig aufgelöstes Multiplett (J=6Hz) mit dem Zentrum bei 8,50 τ

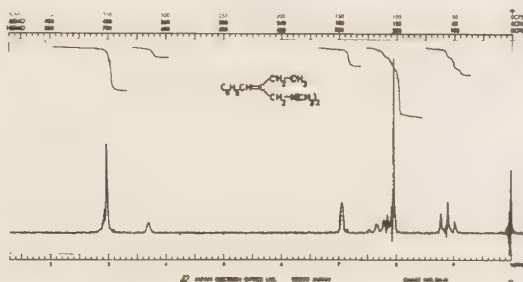
($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); ein Triplett ($J=6\text{Hz}$) bei $7,9\tau$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Dieses Triplett ist von einem Singulett bei $7,96\tau$ überlagert ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Bei $7,09\tau$ erscheint ein Singulett ($-\text{CH}_2-\text{N}$); das olefinische Proton erzeugt ein Singulett bei $3,67\tau$, die Phenylprotonen ein Multiplett bei $2,95\tau$.

2) 2-Methyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

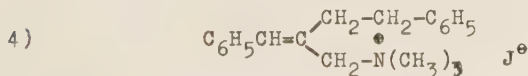


Das Spektrum im Tetrachlorkohlenstoff zeigt zwei Singuletts bei $8,12$ bzw. $8,09\tau$. Sie sind der zur CC-Doppelbindung benachbarten Methylgruppe zuzurechnen (cis- bzw. trans-ständig). Bei $7,95\tau$ liegt ein Singulett ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$); bei $7,1\tau$ erscheint ein weiteres Singulett ($-\text{CH}_2-\text{N}$). Das olefinische Proton liefert ein Singulett bei $3,65\tau$; die Protonen der Phenylgruppe ein Multiplett bei $2,91\tau$.

3) 2-Äthyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin



Das NMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff zeigt ein Triplet ($J=6\text{Hz}$) bei $8,9\tau$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) und ein Quadruplett ($J=6\text{Hz}$) mit dem Zentrum bei $7,85\tau$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Diesem Quadruplett ist bei $7,85\tau$ ein Singulett überlagert ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Ein Singulett liegt bei $7,05\tau$ ($-\text{CH}_2-\text{N}$), ein weiteres Singulett bei $3,69\tau$ (olefinisches Proton). Die Protonen der Phenylgruppe erzeugen ein Multiplett mit dem Zentrum bei $2,96\tau$.

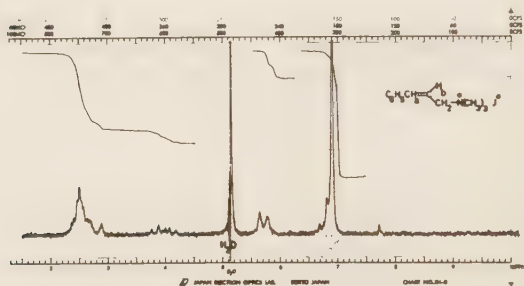


2-(β-Phenyl-äthyl)-3-phenyl-allyl-trimethylammoniumjodid

Das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform zeigt ein Multiplett ($J=6\text{Hz}$) mit seinem Zentrum bei $7,14\tau$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), das teilweise von einem Singulett bei $6,85\tau$ überlagert ist ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$).

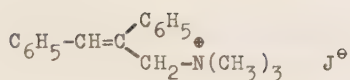
Ein Singulett liegt bei $5,53\tau$ ($-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}$), ein weiteres Singulett bei $3,08\tau$ (olefinisches Proton). Die phenylischen Protonen erzeugen ein Multiplett bei $2,77\tau$.

5) Cinnamyl-trimethyl-ammoniumjodid



Das NMR-Spektrum wurde in D_2O als Lösungsmittel gemessen. Das Signal der Wasserprotonen (Referenzverbindung) liegt bei $5,47\tau$. Bezogen auf diesen Wert erscheint ein Singulett bei $7,22\tau$ ($-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$); ein Duplett ($J=7,5\text{Hz}$) bei $6,03\tau$ ($\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}$). Das olefinische Proton H_b erscheint als Multiplett von $4,8 - 4,90\tau$, das olefinische Proton H_a als Duplett ($J_{\text{HaHb}}=12\text{Hz}$) bei $3,12\tau$. Die Protonen der Phenylgruppe erzeugen ein Multiplett bei $2,85\tau$.

6)

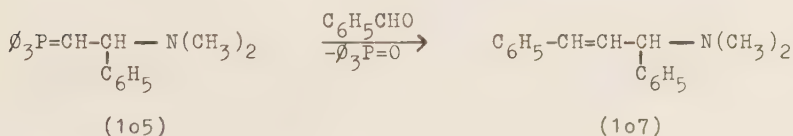


2,3-Diphenyl-allyl-trimethylammoniumjodid

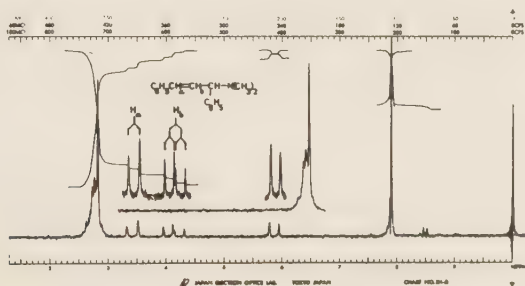
Das Spektrum in Deuterochloroform zeigt ein Singulett bei 6,83 τ ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), ein Singulett bei 4,99 τ ($-\text{CH}_2-\text{N}^+$); ein weiteres Singulett bei 2,23 τ (olefinisches Proton). Die Phenylprotonen ergeben ein Multiplett mit dem Zentrum bei 2,64 τ . Das Signal des olefinischen Protons ist wegen des Anisotropieeffektes des benachbarten aromatischen Ringes nach niedriger Feldstärke verschoben.

Alkylen-triphenyl-phosphorane reagieren mit α -Chlormethyl-dimethylamin unter Aminomethylierung. Dabei entstehen Phosphorane, die sich durch Umsetzung mit Carbonylverbindungen (WITTIG-Reaktion) in 2,3-substituierte Allyl-N,N-dimethylamine überführen lassen. Die neue Methode ist sehr variabel; durch Wahl geeigneter Alkylen-triphenyl-phosphorane bzw. Carbonylverbindungen erhält man entsprechend substituierte Allyl-N,N-dimethylamine.

Aus dem Phosphoran (105) läßt sich durch Umsetzung mit Benzaldehyd in guter Ausbeute 1,3-Diphenyl-allyl-N,N-dimethylamin (107) darstellen.



NMR-Spektrum von 1,3-Diphenyl-allyl-N,N-dimethylamin (107) in Tetrachlorkohlenstoff.



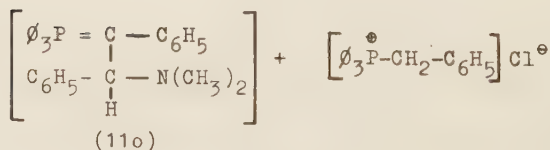
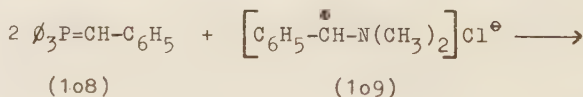
Das Singulett der beiden Methylgruppen ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) erscheint bei 7,91. Das Proton der Benzylgruppe bei 5,86 wird vom benachbarten Proton H_b zum Duplett aufgespalten ($J=10\text{Hz}$). Das Signal des Protons H_a erscheint als Duplett ($J=12\text{Hz}$) bei 3,41. Das Signal des Protons H_b wird vom Proton H_a mit

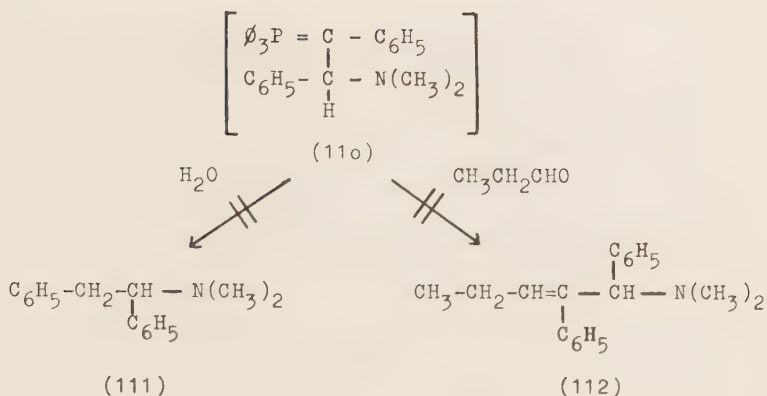
$J=12\text{Hz}$ und gleichzeitig vom benachbarten Proton der Benzylgruppe mit $J=10\text{Hz}$ aufgespalten. Insgesamt resultiert für H_b ein Multiplett mit dem Zentrum bei $4,14\tau$. Die Phenylprotonen liefern ein Multiplett von $2,5 - 2,8\tau$.

3.2.2. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenyl-phosphoran mit α -Chlorbenzyl-N,N-dimethylamin

3.2.2.1. Molverhältnis 2 : 1

Analog der vorstehend beschriebenen Reaktion (3.2.1.) wurde Benzyliden-triphenyl-phosphoran (108) mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin (109) im Molverhältnis 2 : 1 umgesetzt. Bei der Hydrolyse des entstehenden Phosphorans (110) sollte 1,2-Diphenyl-äthyl-N,N-dimethylamin (111), bei einer WITTIG-Reaktion mit Propionaldehyd 1,2-Diphenyl-3-äthyl-allyl-N,N-dimethylamin (112) entstehen.

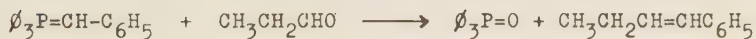




Führt man die Umsetzung im angegebenen Molverhältnis aus, so isoliert man ein Phosphoniumsalz. Die abfiltrierte Reaktionslösung liefert weder bei der Umsetzung mit Wasser noch mit Propionaldehyd das erwartete Produkt.

a) Umsetzung mit Propionaldehyd

Statt des erwarteten Amins wurde neben Triphenylphosphin-oxid 1-Phenyl-buten(1,2) isoliert. Dieses erhält man durch WITTIG-Reaktion von Benzyliden-triphenyl-phosphoran mit Propionaldehyd.



b) Umsetzung mit Wasser

Neben Triphenylphosphinoxid wurde ein Gemisch von cis- und trans-Stilben isoliert.

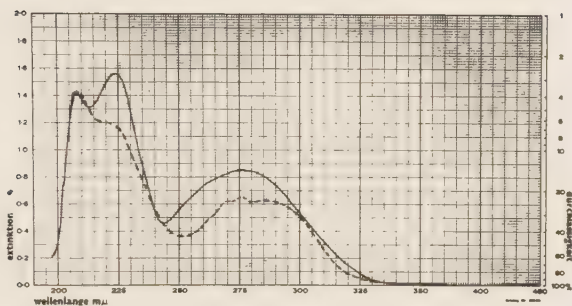
In keinem Fall konnten die aufgrund des angenommenen Reaktionsablaufes erwarteten Produkte gefunden werden. Die Reaktionslösung erhielt stets überschüssiges Benzyliden-triphenylphosphoran. Das bei der Reaktion entstandene Phosponiumsalz erwies sich bei der genaueren Untersuchung als ein Gemisch von zwei Phosponiumsalzen.

Bei der fraktionierten Kristallisation erhält man

Salz A	Smp 313°C
--------	-----------

Salz B	Smp 281°C
--------	-----------

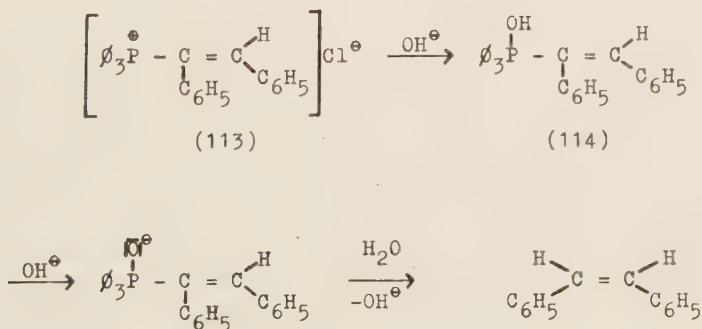
Das Salz A ist identisch mit Triphenyl-benzyl-phosponiumchlorid. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Material zeigte keine Depression. Salz B wurde zur Strukturaufklärung mit methanolischer Kalilauge verseift. Bei der Hydrolyse findet man neben Triphenylphosphinoxid cis-Stilben. Das NMR-Spektrum läßt schließen, daß nur Phenylprotonen vorhanden sind. Es zeigt ein Multiplett im Bereich von 2,0 - 3,15 τ . Das UV-Spektrum des Salzes B (in Äthanol) ist nahezu identisch mit dem UV-Spektrum von cis-Stilben.



UV-Spektrum von cis-Stilben (—) und von Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid (---) gemessen in Äthanol.

Aufgrund des Ergebnisses der Hydrolyse, des UV-Spektrums und der analytischen Daten wurde das Salz B als Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid (113) identifiziert.

Die Hydrolyse des Phosphoniumsalzes verläuft nach folgendem Schema:



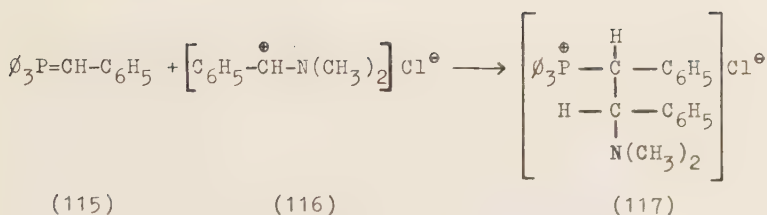
Bei der Verseifung von Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid (113) kommt es primär zur Bildung des rhosponiumhydroxids (114), das in Triphenylphosphinoxid und cis-Stilben zerfällt. Entsprechend der von C.K. Ingold entwickelten Anschauungen über die Hydrolyse von Phosphoniumsalzen wird der elektronegativste Ligand vom P-Atom abgespalten^{42,43}).

NMR-Spektrum von Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid (113):

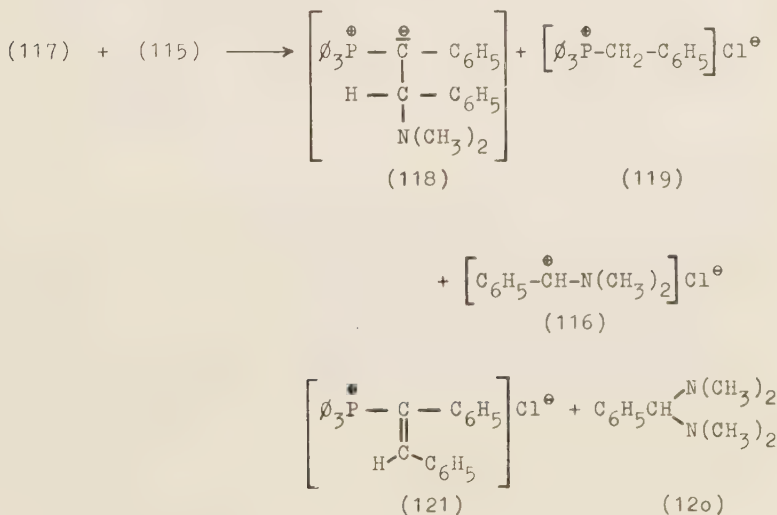
Die phenylischen Protonen erzeugen ein Multiplett im Bereich von 2,0 - 3,15 τ . Das Signal des olefinischen Protons wird von diesem Multiplett vollkommen überlagert. Es wird durch die starke negative Abschirmung und durch den Anisotropieeffekt der benachbarten Phenylgruppe zu niedriger Feldstärke verschoben.

Die Bildung des Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorids läßt sich durch folgenden Reaktionsablauf erklären:

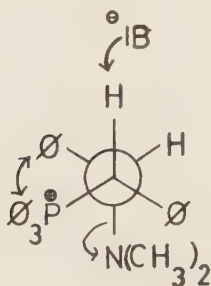
Im ersten Reaktionsschritt lagert sich α -Chlorbenzyl-dimethylamin (116) an Benzyliden-triphenyl-phosphoran (115) an und bildet das Salz (117).



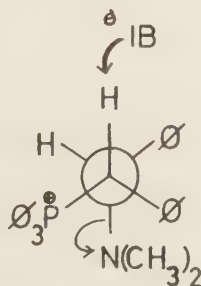
Das Phosphoniumsalz (117) reagiert mit überschüssigem Phosphoran (115) unter Eliminierung des zum P-Atom α -ständigen Protons. Dabei entsteht intermediär das Ylid (118) und Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid (119). Das Ylid (118) ist instabil und kann nicht gefaßt werden. Es zerfällt sofort unter Abspaltung des Dimethylamin-Anions, das mit noch vorhandenem α -Chlorbenzyl-dimethylamin (116) zum Benzyliden-bis-dimethylamin (120) weiterreagiert.



Die Bildung des cis-Produktes bei der Eliminierungsreaktion läßt sich befriedigend erklären, wenn man die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten berücksichtigt. Die Grundbedingung der E2-Eliminierung fordert, daß die beiden austretenden Gruppen in trans-Stellung zueinander angeordnet sind und in einer Ebene liegen. Die NEWMAN-Projektion läßt zwei mögliche Konformationen erkennen.



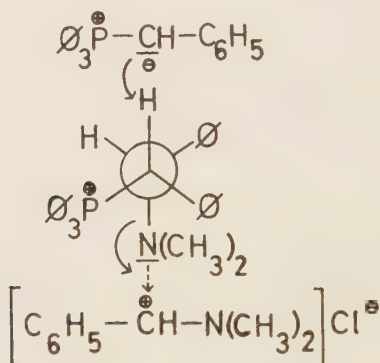
Konformation a



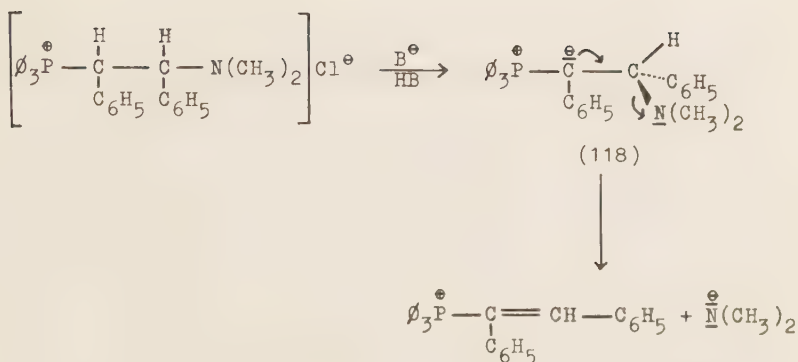
Konformation b

Die Konformation b ist energetisch begünstigt, da bei dieser Anordnung der Substituenten die sperrige $\text{Ø}_3\text{P}$ -Gruppe und die Phenylgruppe maximal voneinander entfernt sind. In diesem Fall führt die Eliminierungsreaktion zum cis-Produkt. Dieses Ergebnis stimmt mit dem experimentellen Befund überein.

Bei der E2-Eliminierung erfolgt die Abspaltung des zum P-Atom α -ständigen Protons und des Dimethylamin-Anions gleichzeitig. Das in der Lösung noch vorhandene α -Chlorbenzyl-dimethylamin wirkt bei der Reaktion als LEWIS-Säure und erleichtert die Ablösung des Dimethylamin-Anions.



Setzt man Benzyliden-triphenyl-phosphoran und das α -Chlorbenzyl-dimethylamin im Molverhältnis 2 : 1 um, dann ist entsprechend der Bruttogleichung (S. 38) zu wenig α -Halogenamin vorhanden. Nur ein Teil des primär gebildeten Phosphoniumsalzes wird durch E2-Eliminierung in Triphenylcis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid überführt. Daneben erhält man durch Umylidierung das Phosphoran (118). Es ist instabil und zerfällt unter Abspaltung des Dimethylamin-Anions.



Diese Reaktion verläuft nach einem zweistufigen Mechanismus:

- 1) Abspaltung eines zum P-Atom α -ständigen H-Atoms aus dem primär gebildeten Phosphoniumsalz.
- 2) Ablösung des Dimethylamin-Anions aus dem entstandenen Phosphoran.

Unter diesen Bedingungen ist die Bildung eines sterisch einheitlichen Reaktionsproduktes nicht zu erwarten. Diese Überlegungen wurden durch den experimentellen Befund bestätigt. Filtriert man das bei der Umylidierung entstehende Triphenylbenzyl-phosphoniumchlorid ab und versetzt die Lösung mit Wasser, dann erhält man bei der Aufarbeitung Triphenylphosphin-oxid, Dimethylamin und ein Gemisch von cis- und trans-Stilben. Das Dimethylamin wurde durch Umsetzung mit Methyljodid

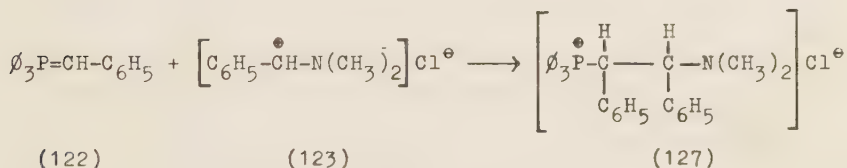
Setzt man die Reaktionspartner in diesem Molverhältnis um, so erhält man ein Salzgemisch, das sich durch fraktionierte Kristallisation in drei Phosphoniumsalze trennen läßt.

Salz A Smp. 311°C Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid

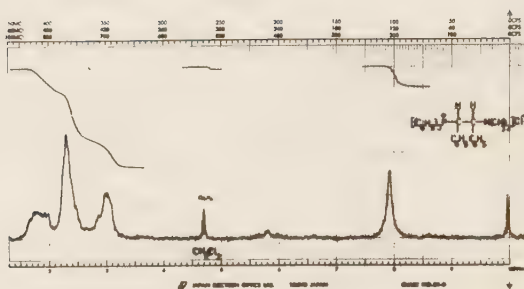
Salz B Smp. 281°C Triphenyl-1,2-diphenyl-vinyl-phosphonium-chlorid

Salz C Sintert ab 145°C; bei höherer Temperatur zersetzt sich die Substanz.

Der beschriebene Reaktionsablauf legte es nahe, daß es sich beim Salz C um das Phosphoniumsalz (127) handelt, das sich bei der Addition des Phosphorans (122) an das α -Chlorbenzyl-dimethylamin (123) bildet.



Die analytischen Daten der Substanz und das NMR-Spektrum bestätigten diese Annahme.



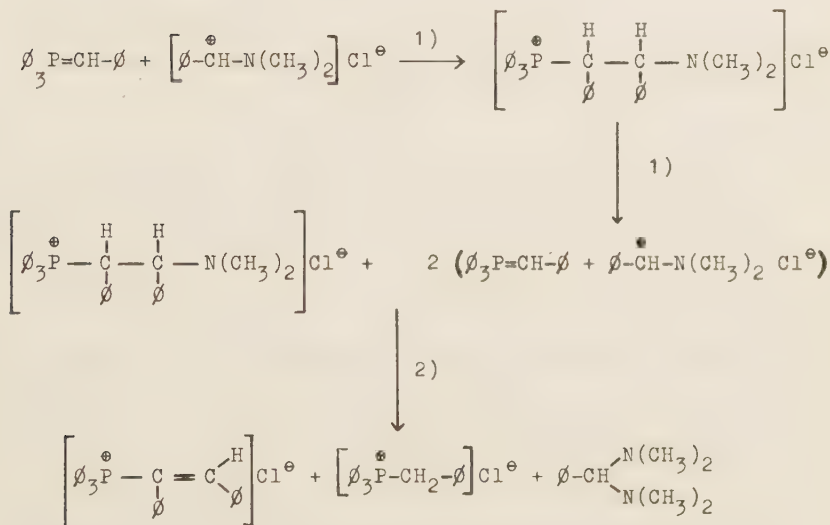
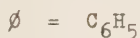
NMR-Spektrum von Triphenyl-1,2-diphenyl-(2-dimethylamino)-äthyl-phosphoniumchlorid in CDCl_3 .

Das NMR-Spektrum zeigt bei 8,0 τ ein Singulett ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). In den Bereichen von 1,7 - 2,0 τ , 2,1 - 2,65 τ und 2,65 - 3,2 τ erscheinen als Multipletts die verschiedenen Phenylprotonen. Die Signale der zum P-Atom α - und β -ständigen H-Atome werden durch die starke negative Abschirmung der P^+O_3 -Gruppe und des N-Atoms und zusätzlich durch den Anisotropieeffekt der Phenylgruppen nach niedrigem Feld verschoben. Daher werden die Signale dieser beiden Protonen von den Signalen der Phenylprotonen überlagert und können nicht beobachtet werden. Das Intensitätsverhältnis bestätigt dies.

Intensitätsverhältnis:	gefordert	gefunden
	27 : 6	26,8 : 6

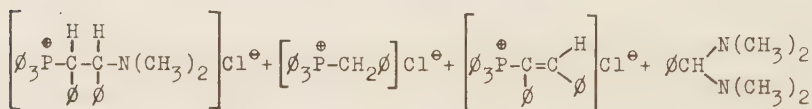
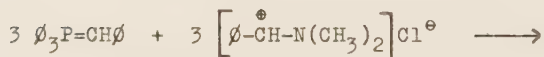
Führt man die Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 durch, dann laufen folgende Reaktionen nebeneinander ab:

- 1) Die Addition des Benzyliden-triphenyl-phosphorans an α -Chlorbenzyl-dimethylamin.
- 2) Die E2-Eliminierungsreaktion.



Es handelt sich dabei um Konkurrenzreaktionen. Ein Teil des für die Eliminierungsreaktion benötigten α -Chlorbenzyl-di-

methyamins reagiert mit dem Phosphoran zum Phosphoniumsalz. Für die Eliminierungsreaktion ist dann nicht mehr genügend Phosphoran und α -Halogen-amin vorhanden. Der Ablauf der Reaktion wird von der Geschwindigkeit der Addition des Phosphorans an das α -Halogen-amin bestimmt. Nach ca. 2 Stdn. zeigt die Entfärbung der Lösung das Ende der Umsetzung an. Die Gesamtreaktion läßt sich durch folgende Bruttogleichung beschreiben:



Die Umylidierung, die beim Molverhältnis 2 : 1 beobachtet wird, kann hier nicht mehr eintreten, da die Reaktionspartner in äquimolaren Mengen eingesetzt werden.

Setzt man 60 mmol Benzyliden-triphenyl-phosphoran entsprechend der Bruttogleichung mit 60 mmol α -Chlorbenzyl-dimethylamin um, so erhält man:

- 16,1 mMol Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid
17,6 mMol Triphenyl-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid
16,2 mMol Triphenyl-1,2-diphenyl-(2-dimethylamino)-äthyl-
 phosphoniumchlorid
18 mMol Benzylden-bis-dimethylamin.

Man erkennt, daß die einzelnen Reaktionsprodukte in 80 - 85%-iger Ausbeute gebildet werden, wenn man die diskutierte Reaktionsgleichung zugrunde legt.

Bei der Umsetzung von Benzylden-triphenyl-phosphoran mit α -Chlorbenzyltrimethylamin werden verschiedene Reaktionen beobachtet.

1) Molverhältnis 2 : 1

Es bildet sich im ersten Reaktionsschritt ein Phosphoniumsalz, das mit noch vorhandenem Phosphoran und α -Halogenamin unter E2-Eliminierung weiterreagiert. Ein Teil des gebildeten Salzes setzt sich mit überschüssigem Phosphoran unter Umylidierung um. Dabei entsteht ein instabiles Ylid, das unter Abspaltung des Dimethylamin-Anions zerfällt.

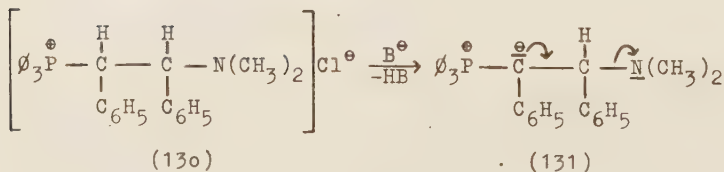
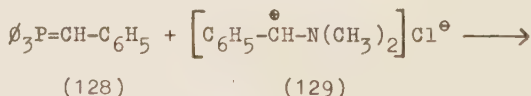
2) Molverhältnis 1 : 1

Durch Addition des Phosphorans an das α -Halogenamin entsteht das Phosphoniumsalz. Da für die vollständige Eliminierungsreaktion nicht genügend Phosphoran und α -Halogenamin vorhanden sind und für die Umylidierung überschüssiges

Benzyliden-triphenyl-phosphoran fehlt, läßt sich das primär entstehende Phosphoniumsalz fassen. Gleichzeitig läuft jedoch die Eliminierungsreaktion ab. Sie liefert Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid. Bei der Verseifung erhält man daraus reines cis-Stilben. Die Umsetzung eröffnet damit eine Möglichkeit unter milden Bedingungen cis-Stilben darzustellen.

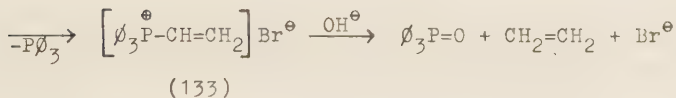
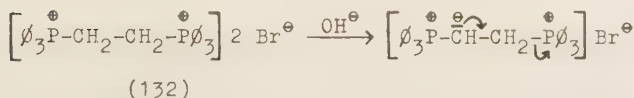
3.2.3. Zum Mechanismus der Zerfallsreaktion

Bei der Umsetzung von Benzyliden-triphenyl-phosphoran (128) mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin (129) entsteht das Phosphoniumsalz (130). Durch Abspaltung eines zum P-Atom α -ständigen H-Atoms erhält man das Phosphoran (131), das zerfällt.

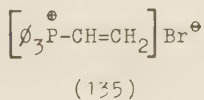
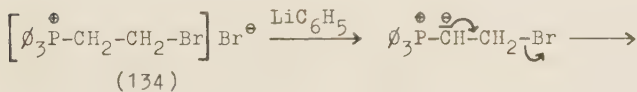


Ähnliche Eliminierungsreaktionen wurden auch bei anderen Phosphanen beobachtet.

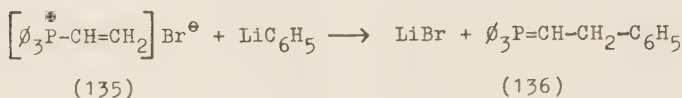
a) Das Bis-phosphoniumsalz (132) zerfällt bei der Behandlung mit Basen in Triphenylphosphin und Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid (133). Unter den Reaktionsbedingungen erhält man daraus Triphenylphosphinoxid und Äthylen⁴⁴).



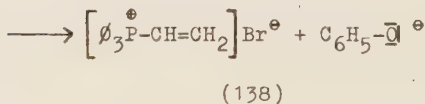
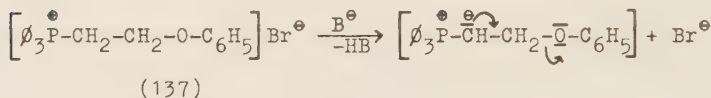
b) Triphenyl-(2-bromo)-äthyl-phosphoniumbromid (134) zerfällt unter der Einwirkung von Lithiumphenyl in Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid (135).



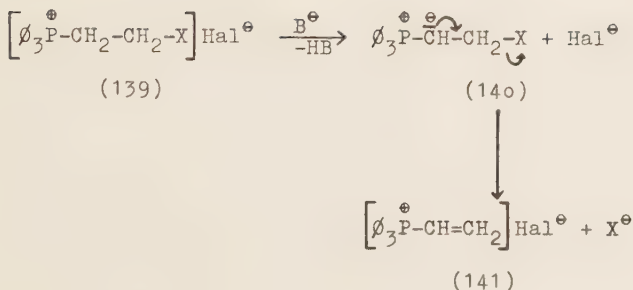
Das Salz (135) reagiert mit überschüssigem Lithiumphenyl unter MICHAEL-Addition weiter. Man erhält das Phosphoran (136)⁴⁵.



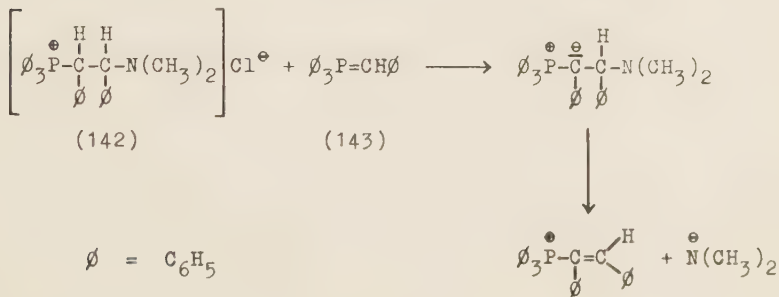
c) Triphenyl-(2-phenoxy)-äthyl-phosphoniumbromid (137) zerfällt bei der Einwirkung von Basen in Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid (138)⁴⁶.



Allgemein wird bei diesen Eliminierungsreaktionen aus dem Phosphoniumsalz (139) durch α -Eliminierung eines Protons das Phosphoran (140) gebildet, das anschließend durch Abspaltung der "leaving group" in das Vinyl-phosphoniumsalz(141) übergeht.



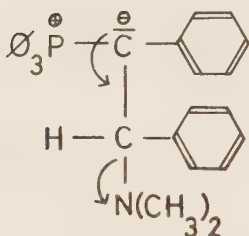
Die Eliminierungsreaktion des 1,2-Diphenyl-(2-dimethylamino)-äthyl-phosphoniumchlorids (142) unter dem Einfluß von Benzyli-
den-triphenyl-phosphoran (143) verläuft entsprechend.



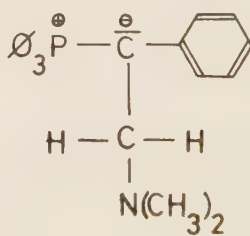
Ist die austretende Gruppe energiearm, z. B. die $\phi_3\text{P}$ -Gruppe so erfolgt der Zerfall besonders leicht. Das Dimethylamin-
Anion wird dagegen nur dann abgelöst, wenn in α - und β -Stel-
lung zum N-Atom geeignete Substituenten vorhanden sind.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann man folgende Aussagen über die Stabilität des intermediär gebildeten Phosphorans machen.

- 1) Der Zerfall des Phosphorans erfolgt nur dann, wenn in α -Stellung zum N-Atom eine Phenylgruppe steht (Phosphoran 144). Diese begünstigt durch ihren +M -Effekt die Ablösung des energiereichen Dimethylamin-Anions.



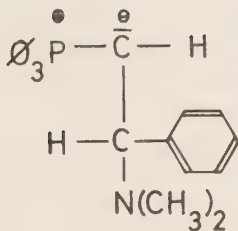
(144)
instabil



(145)
stabil

Das Phosphoran (145) läßt sich im Gegensatz zum Phosphoran (144) fassen. In einer WITTIG-Reaktion erhält man daraus das substituierte Allyl-dimethylamin (3.1.3.).

- 2) Bei der Umsetzung von Methylen-triphenyl-phosphoran mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin erhält man das Phosphoran(146).



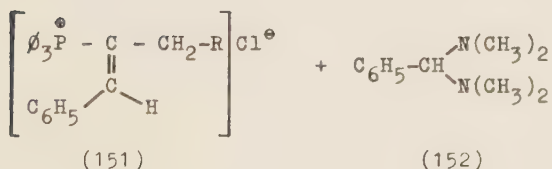
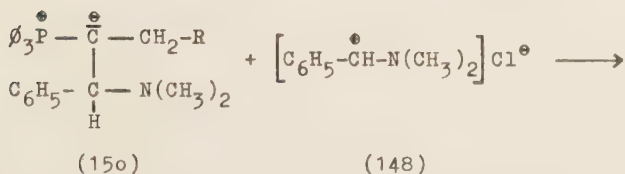
(146)

Dieses besitzt zwar in α -Stellung zum N-Atom eine Phenylgruppe, die die Ablösung des Dimethylamin-Anions erleichtert. Es wurde trotzdem in keinem Fall eine Eliminierungsreaktion beobachtet. Offensichtlich genügt der +M -Effekt der α -ständigen Phenylgruppe allein noch nicht, um den Zerfall in das Vinyl-phosphoniumsalz zu begünstigen. Zusätzlich muß am β -ständigen C-Atom ein Substituent mit +M -Effekt vorhanden sein. Handelt es sich dabei um eine Phenylgruppe, so resultiert außerdem das thermodynamisch stabile Stilben-System.

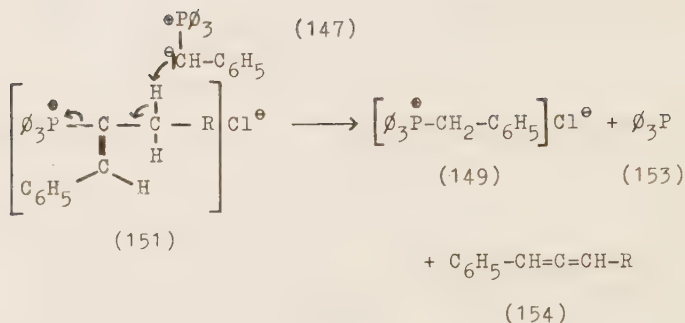
Ähnliche Überlegungen ließen sich auch auf Phosphorane übertragen, die man bei der Reaktion von Yliden mit zum P-Atom β -ständiger Methylengruppe und α -Chlorbenzyl-dimethylamin erhält.

3.2.4. Umsetzung von (2-Alkyl)-äthylen-triphenyl-phospho- ranen mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin

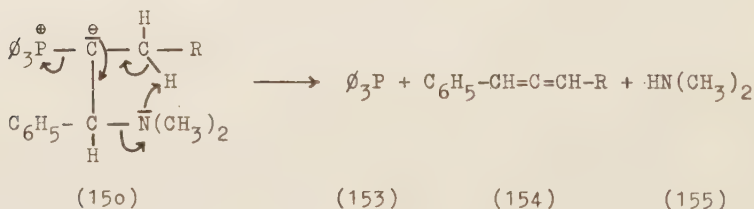
- 1) Entsprechend der im Abschnitt 3.2.2. (S. 33) beschriebenen Reaktion entsteht aus dem Phosphoran (150) zunächst das substituierte Vinyl-phosphoniumsalz (151). Das abgespaltene Dimethylamin-Anion reagiert dabei mit noch vorhandenem α -Chlorbenzyl-dimethylamin (148) zum Aminoal (152).



Analog dem HOFMANN-Abbau quartärer Ammoniumverbindungen wird durch überschüssiges Phosphoran (147) aus dem Vinylphosphoniumsalz (151) in β -Stellung zum P-Atom ein Proton abgespalten. Unter Elektronenverschiebung kommt es zum Austritt von Triphenylphosphin (153) und gleichzeitiger Bildung des substituierten Allens (154).

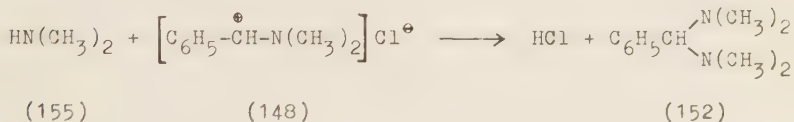


2) Als zweite Möglichkeit ist ein direkter Zerfall des Ylids (150) unter cyclischer Elektronenverschiebung in Betracht zu ziehen (analog der beschriebenen Reaktion 1.3., S. 13).

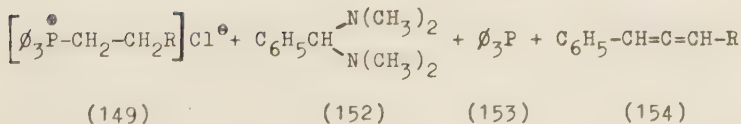
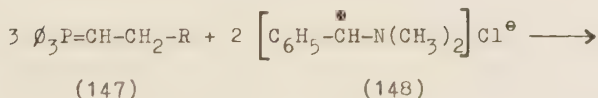


Über einen 5-Ring-Übergangszustand kommt es unter cyclischer Elektronenverschiebung zur Bildung von Triphenylphosphin (153), Dimethylamin (155) und substituiertem

Allen (154). Das gebildete Dimethylamin (155) reagiert mit noch vorhandenem α -Chlorbenzyl-dimethylamin (148) zum Aminoal (152). Dabei entsteht Chlorwasserstoff, der mit dem Phosphoran (147) zum Phosphoniumsalz (149) weiterreagiert.

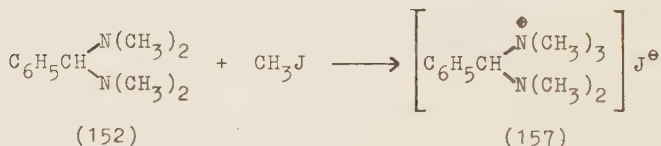
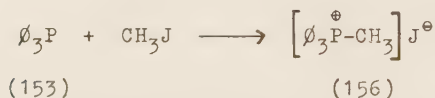


Für beide Reaktionsabläufe ergibt sich als Bruttogleichung:



Setzt man die Reaktionspartner im angegebenen Molverhältnis 3 : 2 um, dann werden die einzelnen Reaktionsprodukte in hohen Ausbeuten gebildet.

Das entstehende Triphenylphosphin (153) wurde mit Methyljodid in Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid (156) überführt. Bei dieser Reaktion erhält man gleichzeitig aus dem Aminal (152) das monoquartäre Salz (157).

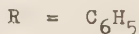


Beide Verbindungen, (156) und (157), wurden zusammen bestimmt (Methyljodidfällung).

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die nach dieser Reaktion dargestellten substituierten Allene.

Tabelle 2: Substituierte Allene durch Reaktion von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin im Molverhältnis 3 : 2.

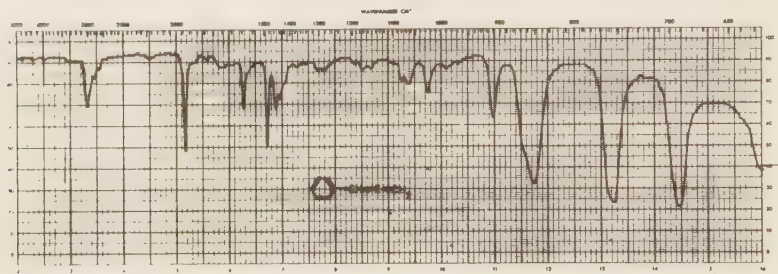
Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausbeute
$\phi_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	75,5%
$\phi_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	78,3%
$\phi_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	65,5%
$\phi_3\text{P}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$	82,5%
$\phi_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	55,5%



Zum Strukturbeweis der substituierten Allene wurden die IR-Spektren herangezogen. Systeme mit kumulierten Doppelbindungen weisen eine charakteristische Absorptionsbande im Bereich von 1950cm^{-1} auf. Die Bande ist der asymmetrischen

Valenzschwingung der $C=C=C$ - Bindung zuzuordnen.

Alle dargestellten substituierten Allene ließen sich leicht identifizieren. Als Beispiel sei das IR-Spektrum des Phenylallens angeführt.



IR-Spektrum von Phenyl-propadien (1,2)

Das IR-Spektrum zeigt bei 1950cm^{-1} die für das Allensystem charakteristische Absorptionsbande.

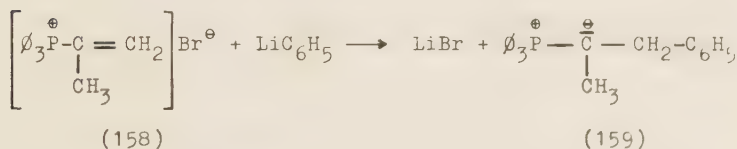
Die Umsetzung substituerter Alkylen-phosphorane mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin im Molverhältnis 3 : 2 führt mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Allenen.

Aufgrund der entstehenden Reaktionsprodukte läßt sich nicht entscheiden, nach welchem der beiden möglichen Reaktionsmechanismen die Umsetzung abläuft. Beide Möglichkeiten - die intermediäre Bildung eines substituierten Vinyl-phosphonium-

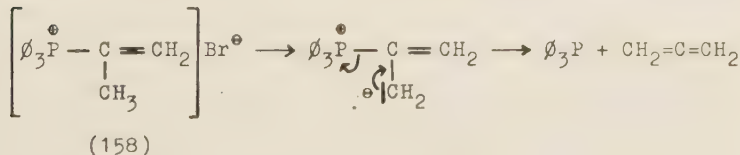
salzes (Mechanismus 1) bzw. der sofortige Zerfall des bei der Umylidierung entstehenden Ylids zum substituierten Allen (Mechanismus 2) - führen zur gleichen Bruttoreaktion.

Vor kurzem wurde die Reaktion substituierter Vinyl-phosphoniumsalze mit Lithiumphenyl bzw. mit Methylen-triphenylphosphoran beschrieben⁴⁵⁾. Je nach dem eingesetzten Phosphoniumsalz sind dabei folgende Reaktionen zu beobachten:

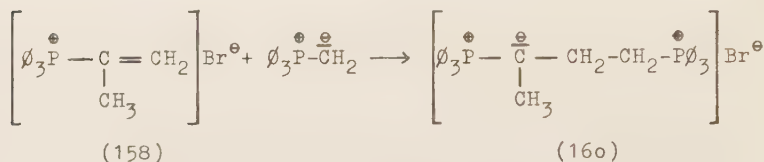
- a) Triphenyl-isopropenyl-phosphoniumbromid (158) liefert mit Lithiumphenyl das Phosphoran (159). Die Reaktion verläuft analog einer MICHAEL-Addition.



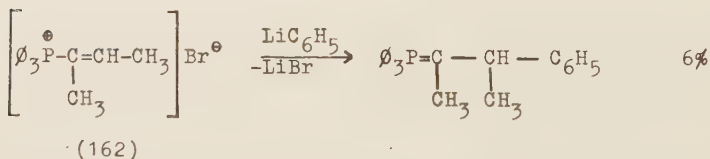
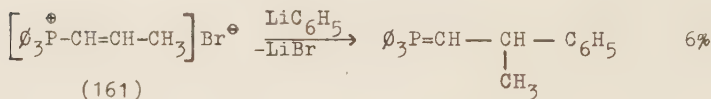
Die Abspaltung eines Protons von der zum P-Atom β -ständigen Methylgruppe und die anschließende Eliminierung von Triphenylphosphin wurde nicht beobachtet.



Bei der Reaktion des Salzes (158) mit Methylene-triphenyl-phosphoran wurde ebenfalls nur die Additionsreaktion beobachtet; sie führt zum Phosphoran (160).



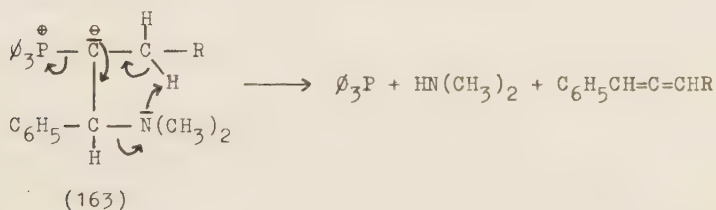
b) Geht man von Triphenyl-propenyl-phosphoniumbromid (161) bzw. von Triphenyl-1-methyl-propenyl-phosphoniumbromid (162) aus, so erhält man bei der Reaktion mit Lithiumphenyl nur in geringen Mengen die erwarteten Phosphorane.



Bei der Reaktion substituierter Vinyl-phosphoniumsalze mit Basen scheint bevorzugt Addition unter Bildung eines Phosphorans einzutreten. Allerdings ist diese Additionsreaktion

auf solche Salze beschränkt, die eine endständige Methylen-
gruppe besitzen. Diese Arbeiten enthalten keinen Hinweis da-
rauf, ob bei den Umsetzungen die Bildung substituierter Al-
lene beobachtet wurde.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist das intermediäre Auftreten
eines substituierten Vinyl-phosphoniumsalzes bei der Reak-
tion von Alkylen-phosphoranen mit α -Chlorbenzyl-dimethylamin
nicht wahrscheinlich (Reaktionsschema 1). Unter Umylidierung
kommt es zunächst zur Bildung des Phosphorans (163). Dieses
zerfällt nach einem Synchronmechanismus.



Die Abspaltung des Dimethylamin-Anions wird offensichtlich
auch hier durch den +M -Effekt der Phenylgruppe begünstigt.
Phosphorane, die anstelle der Phenylgruppe ein Wasserstoff-
atom tragen, sind dagegen stabil. Das Phosphoran (163) zer-
fällt unter intramolekularer β -Eliminierung. Dabei bilden
sich Triphenylphosphin, Dimethylamin und ein substituiertes
Allen. Nach dieser neuen Methode lassen sich 1-Phenyl-3-alkyl-
propadiene(1,2) in guten Ausbeuten darstellen.

4. Allgemeines zur Arbeitsmethodik

4.1. Darstellung der Phosphoniumsalze

Quartäre Phosphoniumsalze können nach folgenden Methoden dargestellt werden:

- a) durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Alkylhalogeniden in Abwesenheit eines Lösungsmittels^{44,47)}
- b) durch Umsetzung der Komponenten in einem Lösungsmittel^{44,48,49)}
- c) durch Reaktion fester Halogenide mit Triphenylphosphin in der Schmelze⁴⁸⁾
- d) durch Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Triphenylphosphinhalogenwasserstoff⁵⁰⁾
- e) durch Reaktion von Triphenylphosphin mit Olefinen in Gegenwart von wasserfreiem Halogenwasserstoff⁵¹⁾.

Die leichtflüchtigen Halogenverbindungen werden in einem Bombenrohr, die weniger flüchtigen in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Xylol etc. umgesetzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzbildung wird von der Art des Halogens und der Natur des Alkylrestes bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zwar von den Chloriden zu den Jodiden zu, doch verwendet man meistens die leicht zugänglichen Bromide zur Synthese, da quartäre Phosphoniumjodide licht- und temperaturbeständig sind.

Die entstandenen Salze reinigt man durch Umkristallisieren aus Äthanol oder Wasser, bzw. durch Umfällen aus Methylenchlorid mit Essigester oder Äther. Dabei werden von den Phosphoniumsalzen oft große Mengen Lösungsmittel zurückgehalten, die durch Erhitzen im Vakuum unterhalb des Schmelzpunktes entfernt werden können.

4.2. Darstellung der Alkylen-triphenyl-phosphorane

Die Alkylen-triphenyl-phosphorane werden durch Halogenwasserstoffabspaltung aus quartären Phosphoniumsalzen hergestellt. Dabei wird das in α -Stellung zum Phosphor befindliche Proton durch starke Basen eliminiert.

4.2.1. Die Natriumamid-Methode⁴⁴⁾

Man löst die entsprechende Menge Natrium in trockenem Ammoniak. Durch Zugabe von wenig Eisen-(III)-nitrat erhält man unter Wasserstoffentwicklung Natriumamid. Zur Suspension des Natriumamids in flüssigem Ammoniak gibt man unter kräftigem Rühren das fein zerriebene Phosphoniumsalz. Nachdem das Ammoniak über ein Quecksilberventil abgedampft ist, wird der Rückstand in abs. Benzol gelöst und die Lösung durch eine G2-Fritte filtriert. Zur Reindarstellung der Ylide kondensiert man das Benzol in eine gut gekühlte, evakuierte Vorlage. Nachdem alles Benzol abgezogen ist, wird das Ylid bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend gewogen.

4.2.2. Natriumhydrid-Methode

Die entsprechende Menge 50%-ige Natriumhydrid-Dispersion wird mehrmals mit abs. Äther gewaschen, um das Mineralöl zu entfernen. Das trockene Natriumhydrid suspendiert man in abs. Tetrahydrofuran und gibt unter Rühren das gut getrocknete Phosphoniumsalz zu. Die Reaktion wird durch Spuren abs. Äthanol katalysiert. Beim Erwärmen erfolgt Wasserstoffentwicklung und die Lösung färbt sich rasch rot. Zur vollständigen Beendigung der Reaktion wird über Nacht gerührt. Durch Filtration vom ausgeschiedenen Natriumbromid erhält man die reine Ylidlösung.

4.3. Darstellung der α -Halogen-amine

4.3.1. α -Chlormethyl-dimethylamin³¹⁾

Die Reaktion zwischen Bis-dimethylamino-methan und Chlorameisensäureäthylester verläuft mit etwa 90%-iger Ausbeute. Entsprechend wurde ein Überschuß der Ausgangskomponenten gewählt. Man tropft zur gut gerührten Lösung von Bis-dimethylamino-methan in Äther die äquimolekulare Menge Chlorameisensäureester in Äther. Das α -Chlormethyl-dimethylamin fällt sofort aus und wird zur Entfernung des Urethans mehrmals mit Äther gewaschen. Die reine Substanz wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4.3.2. α -Chlorbenzyl-dimethylamin³¹⁾

Die Umsetzung zwischen Benzyliden-bis-dimethylamin und Chlorameisensäureäthylester verläuft mit etwa 85%-iger Ausbeute; entsprechend ist die Menge der Ausgangskomponenten zu wählen. Man tropft die ätherische Lösung des Chlorameisensäureäthylesters unter Rühren zur Lösung des Benzyliden-bis-dimethylamins in Äther. Das Immoniumsalz fällt anfangs als farbloses Öl an und läßt sich durch Anreiben mit einem Glasstab kristallin erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel über eine Tauchfritte mit Stickstoff abgedrückt, das Salz mehrmals mit Äther gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4.4. Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Halogen-aminen

Alkylen-triphenyl-phosphorane und α -Halogen-amine sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Um den völligen Ausschluß von Sauerstoff bzw. Wasser zu gewährleisten, wurde bei allen Reaktionen eine Schliffapparatur verwandt, die es erlaubt, Umsetzung und Absaugen sowie Reinigen und Trocknen des Reaktionsproduktes unter getrocknetem Stickstoff durchzuführen.

4.4.1. Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit α -Chlor-
nethyl-dimethylamin bzw. α -Chlorbenzyl-dimethylamin im
Molverhältnis 2 : 1 (Synthese subst. Allyl-dimethylamine)

Zur Lösung des Alkylen-triphenyl-phosphorans in abs. Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren das trockene α -Halogen-amin. Die Reaktion setzt sofort ein; zur vollständigen Beendigung wird über Nacht gerührt. Man filtriert das bei der Umylidierung entstehende Phosphoniumsalz ab und setzt das entstandene aminomethylierte Alkylen-triphenyl-phosphoran mit frisch destilliertem Benzaldehyd um. Durch WITTIG-Reaktion bildet sich dabei das substituierte Allyl-dimethylamin. Man zieht nach Beendigung der Reaktion das Tetrahydrofuran ab und trennt durch Extraktion mit Petroläther das tertiäre Amin vom Triphenylphosphinoxid ab. Überschüssiger Benzaldehyd läßt sich durch Schütteln mit 20%-iger Bisulfitlösung entfernen. Das Rohprodukt wird am Kugelrohr destilliert und durch fraktionierte Destillation oder durch präparative Gaschromatographie gereinigt. In einigen Fällen wurden die Amine über ihre quartären Salze charakterisiert. Man löst dazu das Amin in Äthanol, gibt Methyljodid zur Lösung und erhitzt eine Stunde am Rückfluß. Nach mehrstündigem Stehen wird das quartäre Ammoniumsalz mit Äther ausgefällt und durch Umfällen aus Äthanol/Äther gereinigt.

4.4.2. Umsetzung von Alkylen-triphenyl-phosphoranen mit
 α -Chlorbenzyl-dimethylamin im Molverhältnis 3 : 2
(Synthese substituierter Allene)

Zur Lösung des Ylids in abs. Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren die entsprechende Menge α -Chlorbenzyl-dimethylamin. Die Reaktion verläuft schwach exotherm und läßt sich durch die Farbänderung kontrollieren. Man rührt über Nacht und filtriert die farblose Lösung vom ausgeschiedenen Phosphoniumsalz ab. Zur Ausfällung des gebildeten Triphenylphosphins und des Aminals versetzt man die Lösung mit überschüssigem Methyljodid. Das Triphenylphosphin liefert dabei Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid, während das Aminal - als monofunktionelle Base - bei der Behandlung mit Methyljodid als monoquartäres Salz ausfällt.

Man filtriert dann den im folgenden als Methyljodidfällung bezeichneten gelben Niederschlag (Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid und monoquartäres Salz des Aminals) ab. Zur Isolierung der auf diesem Wege dargestellten substituierten Allene zieht man am Rotationsverdampfer vorsichtig das Lösungsmittel ab und destilliert den meist rot gefärbten Rückstand im Vakuum. Die erhaltenen substituierten Allene sind durch geringe Mengen Benzaldehyd verunreinigt. Dieser entsteht wahrscheinlich bei der Hydrolyse von nicht umgesetztem α -Halogen-amin. Der Benzaldehyd läßt sich durch präparative Gaschromatographie abtrennen oder durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Aktivität II) entfernen.

5. Beschreibung der Versuche

A) Darstellung substituierter Allyl-N,N-dimethylamine

5.1. Cinnamyl-N,N-dimethylamin

39,2g (110 mMol) Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid⁵²⁾ werden nach der Natriumamid-Methode in das Ylid überführt. Man erhält 29,1g (100 mMol) Methylen-triphenyl-phosphoran. Die Lösung des Ylids in 250 ml abs. Tetrahydrofuran wird mit 4,17g (50 mMol) α -Chlormethyl-dimethylamin umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man das ausgeschiedene Phosphoniumsalz ab und setzt die tiefrote Ylidlösung mit 5,3g (50 mMol) Benzaldehyd um. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man bei der Kugelrohrdestillation bei 120°C/0,8mm das Amin.

Cinnamyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 3,7g = 43% d.Th.

Das Amin wurde zur Charakterisierung mit Methyljodid in das quartäre Salz überführt.

Triphenyl-methyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 15g = 95% d.Th.

Smp.: 221°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Lit.: 225°C⁵³⁾, 212°C⁴⁷⁾

Analyse: C₁₉H₁₈PCl(312,7)

Ber. C 72.89 H 5.75

Gef. C 71.52 H 5.68

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 9g = 66% d.Th.

Cinnamyl-trimethylammoniumjodid

Smp.: 108 - 109°C (aus Äthanol/Äther); Lit.: 178°C⁵⁴⁾

Analyse: C₁₂H₁₈NJ (303,2) Ber. C 47.54 H 5.98 N 4.62

Gef. C 47.84 H 6.17 N 4.94

Die unterschiedlichen Schmelzpunkte sind wahrscheinlich auf die verschiedene Zusammensetzung des cis-trans-Isomerenmischs zurückzuführen.

NMR-Spektrum: ($\text{-N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3$) 7,22 τ ; ($\text{CH}_2\text{-N}^{\oplus}$) Duplett bei 6,03 τ ;
(olefinische Protonen) Multipl. 4,8 - 4,5 τ
und Duplett bei 3,12 τ ; Phenylprotonen bei 2,85 τ .
Lösungsmittel D₂O.

5.2. 2-Methyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

40,5g (110 mmol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid⁵⁵⁾ liefern nach der Natriumamid-Methode 29,5g (101 mmol) Äthylen-triphenyl-phosphoran. Die Lösung des Ylids in Tetrahydrofuran wird mit 4,2g (50 mmol) $\hookleftarrow$ -Chlormethyl-dimethylamin umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man das ausgeschiedene Phosphoniumsalz ab und setzt das gebildete Ylid mit 5,3g (50 mmol) Benzaldehyd um. Bei der Destillation im Kugelrohr (90 - 110°C/0,7mm) erhält man 2-Methyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin, das durch geringe Mengen Benzaldehyd verunreinigt

ist. Bei der präparativen Gaschromatographie (2m-Säule, 30% Carbowax auf Kieselgur, Trägergas Stickstoff, Säulentemperatur 180°C) erhält man die analysenreine Substanz.

2-Methyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 3,1g = 34,2% d.Th.

Analyse: $C_{12}H_{17}N$ (175) Ber. C 82.28 H 9.71 N 8.00
Gef. C 82.20 H 9.57 N 7.94

NMR-Spektrum: ($=\overset{CH}{C}$) 7,09 bzw. 7,12 τ ; ($-N(CH_3)_2$) 7,95 τ ;
($-CH_2-N$) 7,1 τ ; ($=\overset{H}{C}$) 3,65 τ ; Phenylprotonen
bei 2,91 τ . Lösungsmittel CCl_4 .

Triphenyl-äthyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 14,7g = 90% d.Th.

Smp.: 238 - 239°C (aus Methylenchlorid/Essigester)
Lit.: 234 - 236°C ⁸⁾

Analyse: $C_{20}H_{18}P\overset{+}{Cl}$ (326,4) Ber. C 93.10 H 6.89
Gef. C 93.22 H 7.00

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 12g = 86,3% d.Th.

5.3. 2-Äthyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

5.3.1. Triphenyl-propyl-phosphoniumbromid

78g (0,3 Mol) Triphenylphosphin und 123g (0,4 Mol) n-Propylbromid werden 15 Stdn. bei 150°C im Einschlußrohr erhitzt.

Das erhaltene Salz wird mit Benzol ausgekocht und anschließend getrocknet.

Ausbeute: 112g = 88% d.Th.

5.3.2. 2-Äthyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

42,3g (110 mMol) Triphenyl-propyl-phosphoniumbromid liefern nach der Natriumamid-Methode 28,7g (94,5 mMol) Propylen-triphenyl-phosphoran. Dieses wird in abs. Tetrahydrofuran mit 3,9g (47 mMol) α -Chlormethyl-dimethylamin umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man vom Phosphoniumsalz ab und setzt das gebildete Ylid mit 5,1g (47 mMol) Benzaldehyd um. Die Kugelrohrdestillation liefert bei 80 - 110°C/0,2mm das Amin. Das Rohprodukt wird durch präparative Gaschromatographie gereinigt (2m-Säule, 30% Carbowax auf Kieselgut, Trägergas Stickstoff, Säulentemperatur 180°C).

2-Äthyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 5g = 53% d.Th.

Analyse: $C_{13}H_{19}N$ (189,3)

Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40

Gef. C 82.55 H 10.00 N 6.90

NMR-Spektrum: ($-\underline{CH_2}-CH_3$) Triplett bei 8,9 τ ; ($-\underline{CH_2}-CH_3$) Quadruplett bei 7,85 τ ; ($-N(\underline{CH_3})_2$) 7,85 τ ; ($=C-\underline{H}$) 3,69 τ ; Phenylprotonen bei 2,96 τ . Lösungsmittel CCl_4 .

Triphenyl-propyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 14,7g = 98% d.Th.

Smp.: 222 - 223°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Analyse: $C_{21}H_{22}PCl$ (340,8) Ber. C 74.00 H 6.51

Gef. C 74.69 H 6.63

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 9g = 74,3% d.Th.

5.4. 2-Propyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

44g (110 mMol) Triphenyl-butyl-phosphoniumbromid⁵⁶⁾ werden nach der Natriumamid-Methode in 33g (103 mMol) Butylen-triphenyl-phosphoran überführt. Anschließend wird dieses in Tetrahydrofuran mit 4,2g (50 mMol) α -Chlormethyl-dimethylamin umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Phosphoniumsalz abfiltriert und die Ylidlösung mit 5,3g (50 mMol) Benzaldehyd versetzt. Bei der Kugelrohrdestillation (90 - 120°C/0,5mm) erhält man ein gelbes Öl, das durch präparative Gaschromatographie gereinigt wird (2m-Säule, 30% Carbowax auf Kieselgur, Trägergas Stickstoff, Säulentemperatur 190°C).

2-Propyl-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 5g = 41,3% d.Th.

Analyse: $C_{14}H_{21}N$ (203)

Ber. C 82.75 H 10.34 N 6.89

Gef. C 82.90 H 10.00 N 6.77

NMR-Spektrum: ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) Triplett bei 9,05 τ ; ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)
Multiplett bei 8,50 τ ; ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) Triplett
bei 7,96 τ ; ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 7,96 τ ; ($-\text{CH}_2\text{-N}$) 7,09 τ ;
($=\text{C}^{\text{H}}$) 3,67 τ ; Phenylprotonen bei 2,95 τ .
Lösungsmittel CCl_4 .

Triphenyl-n-butyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 18g = 88% d.Th.

Smp.: 225°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{PCl}$ (354,4) Ber. C 74.49 H 6.77
Gef. C 74.52 H 7.00

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 10,2g = 73,4% d.Th.

5.5. 2-(β -Phenyl-äthyl)-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

5.5.1. Triphenyl- γ -phenyl-propyl-phosphoniumbromid

98g (0,37 Mol) Triphenylphosphin und 75g (0,37 Mol) γ -Phenyl-propylbromid werden in 400 ml Dimethylformamid gelöst und 12 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit viel Äther. Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 170g = 100% d.Th.

5.2.2. 2-(β -Phenyl-äthyl)-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

50g (109 mmol) Triphenyl- γ -phenyl-propyl-phosphoniumbromid liefern nach der Natriumamid-Methode 37,6g (100 mmol) Ylid. Dieses wird in 250 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit 4,2g (50 mmol) α -Chlormethyl-dimethylamin umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man das Phosphoniumsalz ab und setzt die Ylidlösung mit 5,3g (50 mmol) Benzaldehyd um. Bei der Kugelrohrdestillation erhält man zwischen 120 - 150°C/0,3mm das Amin. Es wird zur Charakterisierung in das quartäre Salz überführt.

2-(β -Phenyl-äthyl)-3-phenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 7g = 49% d.Th.

Das Amin wurde zur Charakterisierung mit Methyljodid in das quartäre Salz überführt.

2-(β -phenyl-äthyl)-3-phenyl-allyl-trimethylammoniumjodid

Smp.: 168 - 169°C (aus Äthanol/Äther)

Analyse: C₂₀H₂₆NJ (407,3) Ber. C 58.97 H 6.43 N 3.44

Gef. C 58.87 H 6.52 N 3.86

NMR-Spektrum: ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) Multiplett zentriert bei 7,14 τ ;
($\text{-}\overset{\textcircled{\text{N}}}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$) bei 6,85 τ ; ($\text{-CH}_2\text{-N}$) 5,53 τ ; Phenyl-
protonen bei 2,77 τ . Lösungsmittel CDCl₃.

Triphenyl-~~f~~-phenyl-propyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 15g = 74% d.Th.

Smp.: 186°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Analyse: $C_{27}H_{26}PCl$ (416,4) Ber. C 77.81 H 6.24

Gef. C 77.77 H 6.30

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 11,3g = 74% d.Th.

5.6. 2,3-Diphenyl-allyl-N,N-dimethylamin

21,3g (55 mmol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid^{47,57)} ergeben nach der Natriumamid-Methode 17g (50 mmol) Benzyli-den-triphenyl-phosphoran. Die Lösung des Ylids in 250 ml abs. Tetrahydrofuran wird mit 2,1g (25 mmol) α -Chlormethyl-dimethylamin versetzt. Man rührt über Nacht, filtriert vom Phosphoniumsalz ab und setzt die erhaltene Ylidlösung mit 2,65g (25 mmol) Benzaldehyd um. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert das Amin bei 110 - 130°C/0,1mm am Kugelrohr.

2,3-Diphenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 4,14g = 44,8% d.Th.

Das Amin wurde zur Charakterisierung mit Methyljodid in das quartäre Salz überführt.

2,3-Diphenyl-allyl-trimethylammoniumjodid

Smp.: 166 - 167°C (aus Alkohol/Äther)

Analyse: $C_{18}H_{22}NJ$ (379,3) Ber. C 57.00 H 5.85 N 5.69

Gef. C 57.13 H 6.03 N 5.51

NMR-Spektrum: ($\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$) 6,83 τ ; ($-CH_2-\overset{\oplus}{N}$) 4,99 τ ; ($=C\overset{H}{\angle}$)
2,23 τ ; Phenylprotonen bei 2,64 τ . Lösungsmittel $CDCl_3$.

Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 9,1g = 95% d.Th.

Smp.: 312 - 313°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Lit.: 287 - 288°C 47)

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 3,5g = 51% d.Th.

5.7. 1,3-Diphenyl-allyl-N,N-dimethylamin

21,4g (60 mMol) Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid⁵²⁾ werden nach der Natriumhydrid-Methode in das Ylid überführt. Die gelb gefärbte Lösung in abs. Tetrahydrofuran wird mit 5,1g (30 mMol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin versetzt. Man rührt über Nacht, filtriert das Phosphoniumsalz ab und gibt 3,18g (30 mMol) Benzaldehyd zur roten Ylidlösung. Man arbeitet den Ansatz wie üblich auf und destilliert das Amin fraktioniert.

1,3-Diphenyl-allyl-N,N-dimethylamin

Ausbeute: 0,5g = 70% d.Th.

Sdp.: 116 - 117°C/0,05mm

Analyse: C₁₇H₁₉N (237,3) Ber. C 86.04 H 8.07 N 5.90
Gef. C 86.17 H 8.00 N 5.12

NMR-Spektrum: (-N(CH₃)₂) 7,9τ; (C₆H₅-CH-N) Duplett bei 5,86τ;
($\overset{\text{H}}{\text{>C}}=\text{C}\overset{\text{H}}{\text{<}}$) Duplett 3,41τ; ($\overset{\text{H}}{\text{>C}}=\text{C}\overset{\text{H}}{\text{<CH-}}$) Multiplett
bei 4,14τ; Phenylprotonen bei 2,65τ.

Triphenyl-methyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 8,5g = 90,5% d.Th.

Smp.: 222°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Triphenylphosphinoxid

Ausbeute: 7,8g = 92,5% d.Th.

B) Darstellung substituierter Allene

Die gebildeten substituierten Allene wurden fraktioniert destilliert. Infolge der rasch einsetzenden Oxydationsreaktion lieferten die CH-Analysen keine genauen Werte. Durch präparative Gaschromatographie konnte nur Phenyl-propadien gereinigt werden. Aufgrund der charakteristischen IR-Absorptionsbanden der substituierten Allene ließen sich diese jedoch rasch identifizieren.

5.8. Phenyl-propadien

22g (60 mMol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid⁵⁵⁾ werden in das Ylid überführt (Natriumamid-Methode) und dieses in Tetrahydrofuran mit 7,6g (45 mMol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin versetzt. Man rührt bis zur Beendigung der Reaktion, filtriert das ausgeschiedene Phosphoniumsalz ab und arbeitet die Lösung wie beschrieben auf. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt (4m-Säule, Silikonöl auf Kieselgur, Trägergas 20% Helium/80% Stickstoff, Säulentemperatur 150°C).

Phenyl-propadien

Ausbeute: 1,6g = 75,5% d.Th.

Sdp.: 67 - 70,5°C/11mm

Lit.: 69 - 70°C/11mm ⁵⁸⁾

Analyse: C₉H₈ (116)

Ber. C 93.10 H 6.89

Gef. C 93.22 H 7.00

IR-Spektrum: C=C=C (Valenzschwingung) 1950cm⁻¹.

Triphenyl-äthyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 10g = 77% d.Th.

Smp.: 237°C

Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Methyljodidfällung

Ausbeute: 11g = 76% d.Th.

5.9. 1-Phenyl-butadien(1,2)

42g (110 mMol) Triphenyl-propyl-phosphoniumbromid werden nach der Natriumamid-Methode in 25,3g (83,2 mMol) Propylen-triphenyl-phosphoran überführt. Die Lösung des Ylids in abs. Tetrahydrofuran wird mit 8,5g (50 mMol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin umgesetzt.

1-Phenyl-butadien(1,2)

Ausbeute: 3,1g = 86% d.Th.

Sdp.: 64 - 66°C/1,5mm Lit.: 44 - 47°C/o,5 - 1mm ⁵⁹⁾

Analyse: C₁₀H₁₀ (130) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 91.30 H 7.83

IR-Spektrum: C=C=C (Valenzschwingung) 1934cm⁻¹.

Triphenyl-propyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 18,4g = 96% d.Th.

Smp.: 221 - 222°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Methyljodidfällung

Ausbeute: 17g = 78,3% d. Th.

5.10. 1-Phenyl-pentadien(1,2)

24g (60 mMol) Triphenyl-butyl-phosphoniumbromid⁵⁶⁾ werden mit Natriumamid in das Ylid überführt und dieses wird mit 7,6g (45 mMol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin umgesetzt.

1-Phenyl-pentadien(1,2)

Ausbeute: 1,8g = 62,5% d.Th.

Sdp.: 92 - 98°C/11mm

Analyse: C₁₁H₁₂ (144)

Ber. C 91.66 H 8.33

Gef. C 90.06 H 8.40

IR-Spektrum: C=C=C (Valenzschwingung) 1953cm⁻¹.

Triphenyl-butyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 10g = 70% d.Th.

Smp.: 225°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Methyljodiarällung

Ausbeute: 9,5g = 65,5% d.Th.

5.11. 1-Phenyl-heptadien(1,2)

19,5g (45 mMol) Triphenyl-n-hexyl-phosphoniumbromid werden nach der Natriumamid-Methode in das entsprechende Ylid überführt. Dieses wird mit 5,6g (33 mMol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin versetzt und die Reaktionslösung wie üblich aufgearbeitet. Das Triphenyl-n-hexyl-phosphoniumbromid (Smp. 197 - 198°C) wurde durch Umfällen aus Methylenchlorid/Essigester des von der Fa. A. Henninger KG, Stuttgart-S., bezogenen Rohprodukts erhalten.

1-Phenyl-heptadien(1,2)

Ausbeute: 1,7g = 69,5% d.Th.

Sdp.: 72 - 78,5°C/o,1mm

Analyse: C₁₃H₁₆ (172)

Ber. C 90.70 H 9.30

Gef. C 90.36 H 9.98

IR-Spektrum: C=C=C (Valenzschwingung) 1945cm⁻¹.

Triphenyl-n-hexyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 8g = 80% d.Th.

Smp.: 204 - 205°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Analyse: C₂₄H₂₈PCl (382,4)

Ber. C 73.60 H 7.32

Gef. C 75.10 H 7.48

Methyljodidfällung

Ausbeute: 8g = 82,5% d.Th.

5.12. 1,4-Diphenyl-butadien(1,2)

27,6g (60 mmol) Triphenyl- β -phenyl-propyl-phosphoniumbromid werden mit Natriumamid in das Ylid überführt. Dieses wird mit 7,6g (45 mmol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin versetzt. Das bei der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wird in wenig Cyclohexan gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid (basisch, Akt. III) gefüllte Säule (Länge 60cm, Durchm. 1,2cm) gebracht. Beim Eluieren mit einem Gemisch aus zehn Teilen Cyclohexan und einem Teil Tetrachlorkohlenstoff erhält man das reine substituierte Allen.

1,4-Diphenyl-butadien(1,2)

Ausbeute: 2,4g = 55,5% d.Th.

Sdp.: 110 - 125°C/o,1mm

Analyse: C₁₆H₁₄ (206)

Ber. C 93.20 H 6.79

Gef. C 92.30 H 7.18

IR-Spektrum: C=C=C (Valenzschwingung) 1934cm⁻¹.

Triphenyl- γ -phenyl-propyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 15,3g = 92% d.Th.

Smp.: 186°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Methyljodidfällung

Ausbeute: 9g = 61% d.Th.

5.13. Umsetzung von Benzyliden-triphenyl-phosphoran mit
 α -Chlorbenzyl-dimethylamin (Molverhältnis 2 : 1)

23,3g (60 mmol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid werden nach der Natriumhydrid-Methode in das Ylid überführt. Zur vollständigen Reaktion wird der Ansatz 72 Stdn. gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und mit 5,1g (30 mmol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man das ausgeschiedene Salzgemisch ab. Beim Umfällen aus Methylenchlorid/Essigester erhält man zuerst Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid. Nach dem Einengen der

Mutterlauge wird mit Äther Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid ausgefällt.

Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 7,2g (18,5 mMol)

Smp.: 313°C Lit.: 287 - 288°C 47)

Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 5,2g (10,9 mMol)

Smp.: 281°C (aus Methylenchlorid/Äther)

Analyse: C₃₂H₂₆PCl (476,5) Ber. Cl 7.44

Gef. Cl 7.40

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 272\text{m}\mu$

5.14. Umsetzung von Benzyliden-triphenyl-phosphoran mit
 α -Chlorbenzyl-dimethylamin (Molverhältnis 2 : 2)

23,3g (60 mMol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid werden nach der Natriumhydrid-Methode in das Phosphoran überführt. Die filtrierte Ylidlösung wird mit 10,2g (60 mMol) α -Chlorbenzyl-dimethylamin über Nacht gerührt. Man saugt das ausgefallene Salzgemisch ab und trennt es durch fraktionierte Kristallisation. Das gebildete Benzyliden-bis-dimethylamin wird durch Kochen mit überschüssigem Methyljodid in das mono-quartäre Salz überführt.

Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 6,2g (16,1 mMol)

Smp.: 311°C (aus Methylenchlorid/Essigester)

Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid

Ausbeute: 8,4g (17,6 mMol)

Smp.: 281°C (aus Methylenchlorid/Äther)

Triphenyl-1,2-diphenyl-(2-dimethylamino)-äthyl-phosphonium-chlorid

Ausbeute: 8,1g (16,2 mMol)

Das Salz sintert ab 145°C; unter Braunfärbung allmähliche Zersetzung.

Analyse: $C_{34}H_{33}NPCl$ (521,4) Ber. Cl 6.80
Gef. Cl 6.84

NMR-Spektrum: $(-N(CH_3)_2)$ 8,0 τ ; Phenylprotonen bei 1,7 - 2,0 τ , 2,1 - 2,65 τ und 2,65 - 3,2 τ .

5.15. Verseifung von Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid zu cis-Stilben

3g Salz werden 2 Stdn. mit methanolischer Kalilauge am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petroläther extrahiert. Man trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert anschließend am Kugelrohr

(90 - 120°C/o,2mm). Das erhaltene cis-Stilben wird in Eisessig gelöst und nach Zusatz von wenig 48%-iger Bromwasserstoffsäure 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Dabei wird cis-Stilben in trans-Stilben umgelagert (Smp.: 122°C aus Methanol)⁵²).

cis-Stilben

Ausbeute: 1,2g = 60% d.Th.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 275\text{m}\mu$

NMR-Spektrum: (olefinische Protonen) Singulett bei 3,54 τ ;
Phenylprotonen bei 2,83 τ . Lösungsmittel CCl₄.

Das NMR-Spektrum der Substanz war mit dem NMR-Spektrum einer Vergleichsprobe identisch.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich waren.

Die C,H-Analysen führte Frau Brotanek im hiesigen Institut aus. Die IR-Spektren wurden von Fräulein Schmidt auf einem Beckmann A 5 Spektrographen gemessen. Dipl. Chem. Dr. Geibel nahm die NMR-Spektren auf einem 60 MHz-Spektrographen der Fa. Japan Elektronik Optics Lab. auf. Die gaschromatographischen Untersuchungen an einem A 500 Spektrographen der Fa. Wilkens wurden mit Unterstützung von Herrn Dipl. Chem. Joachim durchgeführt.

Literaturverzeichnis

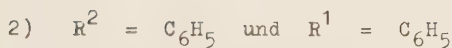
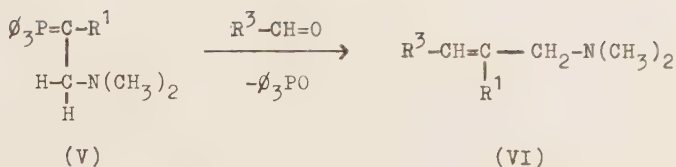
1. H.J. Bestmann und F. Seng, Angew. Chem. 75, 475 (1963).
2. H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); 77, 651 (1965); 77, 850 (1965).
3. H.J. Bestmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 95, 58 (1962).
4. G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).
5. S. Tripett, Quarterly reviews Vol. XVII, 4 (1963).
6. H.J. Bestmann und H. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 95, 2921 (1962).
7. H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters London 1960, Nr. 4, 7.
8. H.J. Bestmann und B. Arnason, Tetrahedron Letters London 1961, 455; Ber. dtsh. chem. Ges. 95, 1513 (1962).
9. F. Ramirez und S. Dershowitz, J. org. Chemistry 22, 41 (1957).
10. G. Märkl, Ber. dtsh. chem. Ges. 94, 3015 (1961).
11. S. T. Gough und S. Tripett, J. chem. Soc. London 1962, 2333.
12. H.J. Bestmann und H. Hartung, Angew. Chem. 75, 297 (1963).
13. H.J. Bestmann und H. Schulz, Angew. Chem. 73, 27 (1961); Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).
14. H.J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).

15. H.J. Bestmann und K. Rostock, Angew. Chem. 77, 651
(1965).
16. G. Märkl, Tetrahedron Letters London 1962, Nr. 22, 1027.
17. H.H. Bosshard und H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42,
1659 (1959).
18. H. Hellmann und G. Opitz, Angew. Chem. 68, 265 (1956).
19. G.B. Butler, J. Amer. chem. Soc. 72, 2978 (1950).
20. S.V. Liebermann und E.C. Wagner, J. org. Chemistry 14,
1001 (1949).
21. J. Houben und H.R. Arnold, Ber. dtsh. chem. Ges. 41,
1658 (1908).
22. L.W. Jones und H.F. Whalen, J. Amer. chem. Soc. 47, 1343
(1925).
23. H. Böhme, Angew. Chem. 68, 224 (1956).
24. C. Mannich und H. Davidson, Ber. dtsh. chem. Ges. 69,
2106 (1936).
25. H. Böhme, E. Mundlos und O.E. Herboth, Ber. dtsh. chem.
Ges. 90, 2003 (1957).
26. J. v. Braun und E. Röver, Ber. dtsh. chem. Ges. 36,
1196 (1903).
27. H. Böhme, W. Lehnert und G. Keitzer, Ber. dtsh. chem.
Ges. 91, 340 (1958).
28. A. Th. Stewart, jr. und C.R. Hauser, J. Amer. chem. Soc.
48, 1642 (1926).

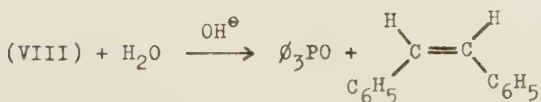
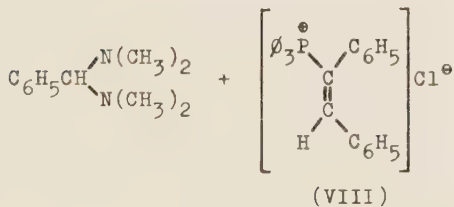
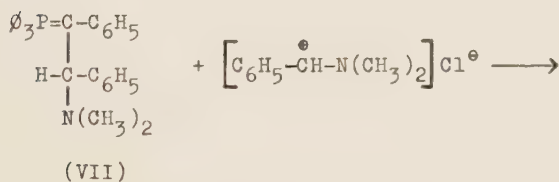
29. H. Böhme und H. Ellenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 92, 2976 (1959).
30. H. Böhme, H. Ellenberg, O.E. Herboth und W. Lehnerts, Ber. dtsh. chem. Ges. 92, 1608 (1959).
31. H. Böhme und K. Hartke, Ber. dtsh. chem. Ges. 93, 1305 (1960).
32. T.D. Stewart und W.E. Bradley, J. Amer. chem. Soc. 54, 4172 (1932).
33. H. Böhme, E. Mundlos und G. Keitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. 91, 656 (1958).
34. H. Böhme, K. Hartke und A. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 96, 607 (1963).
35. J. v. Braun und Z. Köhler, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 85 (1918).
36. C. Mannich und F.T. Chang, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 419 (1933).
37. J.F. Bennet, J. Marks und H. Mol, J. Amer. chem. Soc. 75, 985 (1953).
38. H.J. Prins, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 22, 51 (1919).
39. G.F. Hennion, C.C. Price und V.C. Wolff, J. Amer. chem. Soc. 77, 4633 (1955).
40. C.J. Smidle und R.C. Mansfield, J. Amer. chem. Soc. 77, 4636 (1955).
41. E.E. Schweizer, L.D. Smucker und R.J. Vortral, J. org. Chemistry 31, 467 (1966).

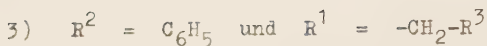
42. C.W. Fenton und C.K. Ingold, J. chem. Soc. London 1929, 2342.
43. L. Hey und C.K. Ingold, J. chem. Soc. London 1933, 531.
44. G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).
45. D. Seyferth und J. Fogel, J. Organomet. Chemistry 6, 205 (1966).
46. E.E. Schweizer und R.D. Bach, J. org. Chemistry 29, 1746 (1964).
47. A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).
48. A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957).
49. F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 293 (1950).
50. W. Sarnecki und H. Pommer, DBP 1046046.
51. H. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 94, 1331 (1961).
52. G. Wittig und U. Schöllkopf, Ber. dtsh. chem. Ges. 87, 1318 (1954).
53. P.A. Chopard, R.F. Hudson und G. Klopmann, J. chem. Soc. London 1965, 1379.
54. H. Emde, Arch. Pharmaz. 224, 274.
55. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
56. R. Mechoulan und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958).
57. G. Wittig und W. Haag, Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 1654 (1955).

58. M. Bourguet, Comp. rend. 192, 686 (1931).
59. F. Acree, jr. und F.B. La Forge, J. org. Chemistry 4,
569 (1939).

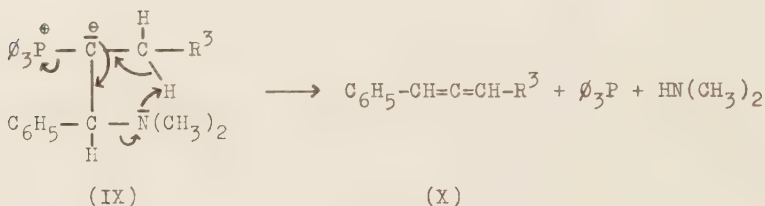


Das primär entstehende Ylid (VII) zerfällt unter Bildung von Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid (VIII). Bei der Verseifung des Salzes (VIII) entsteht reines cis-Stilben.





Das intermediär gebildete Phosphoran (IX) zerfällt nach einem Synchronmechanismus in das substituierte Allen (X). Dabei entstehen gleichzeitig Triphenylphosphin und Dimethylamin.



Der Mechanismus der verschiedenen Reaktionen wird diskutiert. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit von (β -Dimethylamino)-alkylen-triphenyl-phosphoranen wurden so neue Methoden zur Synthese von

2,3-substituierten Allyl-dimethylaminen

Triphenyl-cis-1,2-diphenyl-vinyl-phosphoniumchlorid

cis-Stilben

1-Phenyl-3-alkyl-allenen

gefunden.

Lebenslauf

Jürgen Popp,

geboren am 14. August 1939 in Burgkunstadt (Obfr.) als Sohn des Gärtnermeisters Otto Popp und seiner Ehefrau Ilse, geb. Weber.

Vom September 1945 bis Juli 1949 besuchte ich die Volksschule in Burgkunstadt, anschließend die Oberrealschule in Kulmbach. Dort legte ich im Juli 1958 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung (Mai 1962) und die Diplomchemiker-Hauptprüfung (Mai 1964). Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann führte ich vom Juli 1964 bis Februar 1965 die Diplomarbeit aus.

